

AM

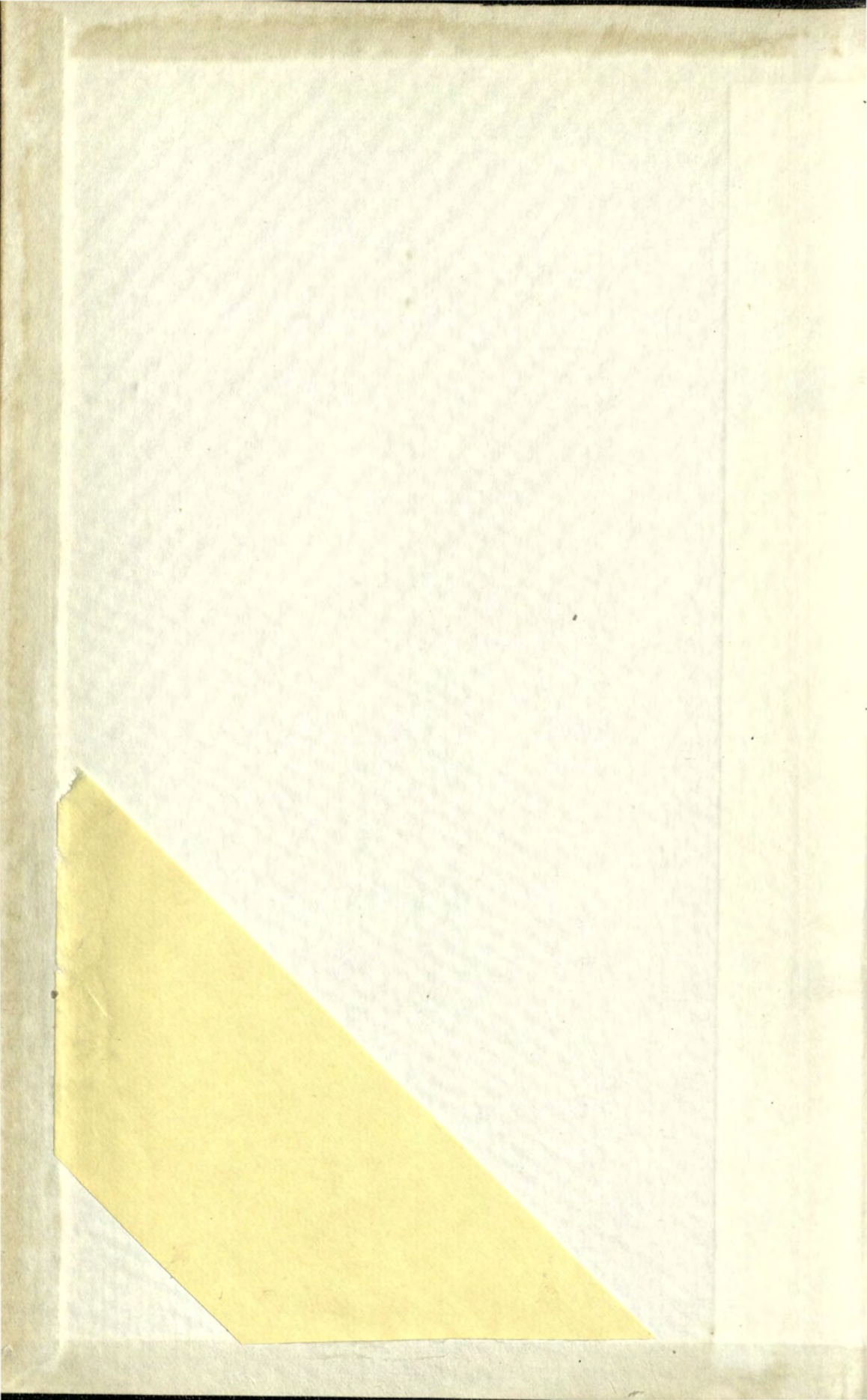


81

TESIS-BCCT

467.4(300)

Ma9d





INSTITUTO DE GEOLOGIA
BIBLIOTECA

I-25
81



INSTITUTO DE GEOLOGIA
BIBLIOTECA

STAMMAYM
MEXICO
1872

DE DESTILLATIE VAN MEXICAANSCH AARDOLIE

C.D.U. 66.048 : 665.51 (72)

STAMMAYM

CLASIF. MXA 1932 I-3

ADQUIS. I-25

FECHA _____

PROCED. _____

467.4(300)
Ma 9d

DE DESTILLATIE VAN MEXICAANSCH AARDOLIE

PROEFSCHRIFT, TER VERKRIJGING
VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN
DE TECHNISCHE WETENSCHAP AAN
DE TECHNISCHE HOOGESCHOOL TE
DELFT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR
MAGNIFICUS Ir. H. TER MEULEN,
HOOGLEERAAR IN DE AFDEELING
DER SCHEIKUNDIGE TECHNOLOGIE,
VOOR EEN COMMISSIE UIT DEN SE-
NAAT TE VERDEDIGEN OP DONDER-
DAG 26 MEI 1932, DES NAMIDDAGS TE
4 UUR, DOOR

ALEXANDER WINAND JOHANN MAYER

SCHEIKUNDIG INGENIEUR

GEBOREN TE ROTTERDAM

NAAMLooZE VENNOOTSCHAP W. D. MEINEMA, HIPPOLYTUSBUURT 6
DELFT

81

745

A. M. D. G.
MEINEN ELTERN
MEINER FRAU

A. M. D. C.
MAY 18 1881
MINNERS - PAUL

Het is mij een aangename taak bij het voltooiën van dit proefschrift allen mijn dank te betuigen, die hebben bijgedragen tot mijn wetenschappelijke vorming en die mij bij het bewerken van dit proefschrift met raad en daad hebben bijgestaan.

Allereerst gaat mijn dank uit naar U, Hooggeleeren in de Afdeling der Scheikundige Technologie, die door Uw zeer gewaardeerde colleges en practica den grondslag gelegd hebt voor mijn wetenschappelijke vorming.

Grooter dan in enkele woorden tot uiting kan komen, is de dank die ik U, Hooggeleerde WATERMAN, Hooggeachte Promotor, verschuldigd ben voor den steun mij bij het bewerken van dit proefschrift verleend, terwijl ik steeds met blijheid terugdenk aan de jaren, waarin ik als Uw assistent en onder Uw leiding het groote voorrecht had verschillende onderwerpen op het gebied der chemische technologie liggend, nader te bestudeeren. Deze tijd is voor mij van zeer groot voordeel geweest en zal door mij nooit vergeten worden.

Aan U, Hooggeleerde BRENDER A BRANDIS, Hooggeachte Promotor, heb ik mijn neiging tot het bewerken van een onderwerp direct aan de practijk ontleend, voor een niet gering deel te danken. Voor Uw bereidwilligheid om als Mede-Promotor op te treden en de belangstelling, die U voor mijn werk betoonde, spreek ik hiermede mijn hartelijken dank uit.

U, Hooggeleerde DE HAAS, hebt mij ruimschoots gegeven van Uw rijke kennis en ervaring. Voor de hulp, die Gij mij bij mijn beschouwingen over warmte-overdracht en vloeistofstrooming in verband met het destilleeren van olie hebt bewezen, blijf ik U te allen tijde van harte dankbaar.

Meer dan eenig ander hebt U, Hooggeleerde STEGER, door Uw bezielende colleges mijn latente belangstelling voor economische aardrijkskunde aangewakkerd, waarvoor ik mij ten zeerste verplicht gevoel.

Dankbaar stemt mij, hetgeen de heeren directeuren der niet meer bestaande Firma: Aktiengesellschaft für Petroleumindustrie, t.w. de heeren Dr. HEINZE, ROSNER † en SIEBENECK voor mij gedaan

hebben, opdat een gedeelte van de in het proefschrift neergelegde proeven in de raffinaderij te Emmerik kon worden uitgevoerd.

Het gedeelte van het onderzoek, dat zich met de vacuum-des-tillatie bezig houdt, is mogelijk gemaakt door de vriendelijke toestemming van den eigenaar der Westphälische Mineraloelwerke te Dortmund, den heer PAUL SCHMITZ. Zijn bedrijfsleider, den heer Dr. KELL, ben ik bijzonder dankbaar voor de daadwerkelijke ondersteuning bij mijn werk en de hartelijke ontvangst, die hij mij in Dortmund bereid heeft.

Er resten mij nog woorden van grooten dank tot den heer BRAAT, directeur der Nedpam, en zijn bedrijfsleider den heer ZAALBERG, voor de bereidwilligheid en hulpvaardigheid, welke zij mij bij mijn onderzoekingen in Vlissingen betoond hebben.

Droevig stemt het mij, dat de heer TJABEN, mijn vriendelijke gastheer in Emmerik, die mij het verblijf daar altijd zoo aangenaam maakte, de voltooiing van dit proefschrift niet meer heeft mogen meemaken. De uren, bij hem in de familiekring doorgebracht, zal ik nooit vergeten.

Voor Uw hulp, Hooggeachte Schoonvader, welke U bij de vol-einding van dit proefschrift betoond hebt en welke niet met woorden is weer te geven, kan ik hier slechts mijn oprechte dankbaarheid betuigen.

Tenslotte wil ik niet nalaten woorden van welgemeenden dank te richten aan allen, die mij op een of andere wijze behulpzaam zijn geweest bij het bewerken van dit proefschrift.

INHOUD.

INLEIDING	11
---------------------	----

HOOFDSTUK I.

Destillatie in buizenovens.

A. Beginselen, die bij het destilleeren in het spel komen	13
B. Historisch overzicht van verschillende Amerikaansche installaties	25
C. Bespreking der thans toegepaste methoden . . .	79
1. Amerikaansche methode	79
2. Duitsche methode (volledige Borrmann-destillatie)	100
Onderzoek der bij de Borrmann-installatie gevormde producten	
a. Onderzoek der destillaten	122
b. Gasanalyse	174
c. Asfaltonderzoek	178
3. Duitsche methode (gedeeltelijke Borrmann-destillatie) . . .	184

HOOFDSTUK II.

Vacuumdestillatie.

A. Bespreking der methoden in het algemeen . . .	191
B. Bespreking der methode STEINSCHNEIDER . . .	205
a. Onderzoek der destillaten	207
b. Gasanalyse	216
c. Asfaltonderzoek	219

Overzicht van de resultaten der experimenteel onderzochte fabrieksinstallaties	221
--	-----

INLEIDING.

De oorspronkelijke opzet van dit proefschrift was een studie te maken van de destillatiemethode en -apparatuur van BORRMANN. Deze studie zou zich niet alleen bepalen tot het onderzoek der chemische en physische geaardheid der bij het destilleeren verkregen producten, doch ook zouden de physische processen, die zich bij het destilleeren en fractionneeren afspelen, zooals de warmte-overgang in de verhitters en de invloed van de hoeveelheden reflux op de scherpste der scheiding tusschen de verschillende destillaatfracties, nader onderzocht worden.

Te dien einde werd in het najaar van 1924 in het bedrijf der toenmalige Aktiengesellschaft für Petroleumindustrie, Zweigniederlassung Emmerich, waar Mexicaansche ruwe olie verwerkt werd, een begin gemaakt met de studie van bovengenoemd onderwerp.

Verschillende omstandigheden hebben er echter toe bijgedragen, dat aan den oorspronkelijken opzet niet kon worden vastgehouden. Allereerst hebben de financieele baten van het bedrijf, die toen door de naweeën van de Ruhrbezetting en de valutaschommelingen betrekkelijk gering waren, de richting en de uitgebreidheid van het onderzoek sterk beïnvloed.

Voorts werd door de toenmalige directie de tijd voor het nauwkeurig bestudeeren der bij het fractionneeren optredende verschijnselen nog niet rijp geacht, zoodat men in dit proefschrift slechts enkele hiermede samenhangende kwesties in groote trekken behandeld zal zien.

En „last not least” werd in den zomer van 1925 de installatie door brand verwoest, waardoor een groot gedeelte van de proefresultaten waardeloos en de verdere bestudeering ter plaatse onmogelijk werd. De verkregen resultaten hebben grootendeels betrekking op de periode, die aan den brand voorafging; slechts een klein deel werd met de herbouwde installatie verkregen, vóór deze een ingrijpende verandering onderging.

De door den brand aangerichte verwoesting maakte het onmogelijk het hierboven vermelde onderzoek van de physische processen, die

bij het destilleeren plaats vinden, verder voort te zetten. Daarom werd meer de aandacht besteed aan het onderzoek der gevormde producten. Door een onderzoek der vloeibare producten, voor zoo ver deze nog bij den brand gespaard gebleven waren, kon de vraag beantwoord worden, of bij de destillatie volgens BORRMANN kalking optreedt. Deze vraag moest bevestigend beantwoord worden.

Door het onderzoek der bij het destilleeren gevormde gassen werd deze uitkomst naderhand nogmaals bevestigd. Bij het onderzoek der gevormde producten bleek ook, dat men ontledingsverschijnselen het eerst aan den aard der gasvormige producten onderkennen kan.

Aan het asfalt, het hoofdproduct bij de destillatie van de in dit proefschrift beschreven Panuco-olie, kon geen oververhitting worden vastgesteld.

Het hierboven genoemde kraken treedt evenwel nog niet op bij het afdestilleeren der lichte oliefracties, een proces, waarbij de olietemperatuur in normale gevallen niet boven 300° C stijgt.

Om den aard van de ontledingsproducten nader te bestudeeren werd de laatste fractie, die zich bij het gefractionneerd condenseeren der op hooge temperatuur verhitte hoogkokende fracties afscheidt, aan een nader onderzoek onderworpen.

Daar de Mexicaansche olie in dien tijd in meerdere bedrijven verwerkt werd, was het mogelijk het onderzoek tevens uit te breiden tot andere bedrijven, waar deze olie ook gedestilleerd werd.

Als zoodanig kwamen in aanmerking een zoogenaamde „topping”-installatie, een inrichting, waarin met behulp van een volgens het principe van BORRMANN gebouwde buizenoven een klein percentage laagkokende olie en water werd afgedestilleerd.

Tevens werden onderzoekingen verricht met een volgens STEIN-SCHNEIDER geconstrueerde hoog-vacuum-installatie.

Hierdoor werd het mogelijk de vraag te beantwoorden, welke van de bestaande en onderzochte apparaturen het gunstigste is voor de verwerking van zware Mexicaansche aardolie. Deze apparatuur hangt in hooge mate af van de producten, die men uit de ruwe olie wenscht te bereiden. Met de Borrmann-apparatuur bleek het b.v. onmogelijk een groot percentage van de Mexicaansche olie af te destilleeren; voor de bereiding van een hoogsmeltende asfalt of zeer veel smeerolie bleek de destillatie in vacuum de aangewezen methode te zijn.

HOOFDSTUK I.

DESTILLATIE IN BUIZENOVENS.

A. BEGINSELEN, DIE BIJ HET DESTILLEEREN IN HET SPEL KOMEN.

Alvorens er toe over te gaan een aantal in de praktijk gebruikte buizenovens kritisch te beschouwen, zal het dienstig zijn na te gaan welke beginselen bij deze ovens in het spel komen.

Aangezien we bij al deze destillatie-ovens te maken krijgen met een betrekkelijk dunne oliestroom, die zoodanig verwarmd wordt, dat al dan niet reeds in de buizen dampen gevormd worden, kunnen we de doelmatigheid van een bepaalde installatie vanuit verschillende gezichtspunten bekijken.

Beschouwen we de te destilleeren olie allereerst als een *stroomende vloeistof*, dan zal men om reden van economie kunnen verlangen, dat de vloeistofweerstand zoo gering mogelijk gehouden wordt¹⁾.

Deze eisch kan ons op een gegeven moment in strijd brengen met de regels, die de leer der warmte-overdracht voorschrijft.

Van het standpunt van de leer der warmte-overdracht zal die installatie het beste voldoen, bij welke het aantal warmteëenheden, dat per tijdseenheid en per oppervlakte-eenheid van de rookgassen op de stroomende olie wordt overgedragen, zoo groot mogelijk en zoo gelijkmatig mogelijk verdeeld is. Evenwel worden aan het overmatig opdrijven van dezen eisch grenzen gesteld door de chemische geaardheid van de te verwarmen olie. Bij een te hoog opvoeren van de hoeveelheid warmte, die op de olie wordt overgedragen, bestaat de kans, dat tengevolge van de beperkte afvoer van de hoeveelheden warmte aan den binnenkant van de buis, de temperatuur van den buiswand dusdanig zal stijgen, dat de aan den wand grenzende olielagen gaan ontleden.

¹⁾ Deze overweging treedt bij de te bespreken Borrmann-installatie sterk naar voren (zie p. 104 e.v.).

Daar dit proefschrift bedoelt een beschouwing te geven over het destilleeren, waarbij dus een ontleding van de grondstof zoo mogelijk dient vermeden te worden, hebben we na te gaan in hoeverre makers van buizenovens met dezen laatsten eisch rekening hebben gehouden. Bij de bespreking van verschillende installaties zal blijken, dat dit menigmaal niet het geval is.

We zullen beginnen de te verwerken olie voorloopig alleen als stroomende vloeistof te beschouwen, zonder op de verwarming van de olie acht te slaan.

De olie kan door de serie buizen in twee toestanden stroomen. De eerste toestand, de z.g.n. laminaire, is het eerst onderzocht door POISEUILLE ¹⁾.

Bij deze beweging zijn de stroomlijnen onveranderlijk en loopen evenwijdig aan den wand van de buis. Een snelheidscomponent loodrecht op den wand bestaat niet. Niet ieder deeltje beweegt zich in een laminair stroomende vloeistof even snel. Vanaf den wand gerekend, waaraan een stilstaand laagje gehecht is, wordt de stroomsnelheid naar de as van de buis steeds grooter, om daar een maximum waarde te bereiken. De snelheidsverdeeling over de buisdoorsnede kan theoretisch worden afgeleid; ze blijkt door de vergelijking van een parabool gekarakteriseerd te zijn.

Het drukverlies per lengte-eenheid, dat in een leiding optreedt, wanneer er een vloeistof in laminaire beweging doorheen stroomt, blijkt evenredig met de snelheid en de viscositeit van de vloeistof en omgekeerd evenredig met den buisdiameter in het kwadraat te zijn. Het kan voorgesteld worden door de volgende formule ²⁾:

$$\frac{p}{l} = 0,000\ 668 \frac{z v}{D^3}.$$

Hierin is:

p = het drukverlies in pounds/inch²; z = de coëfficiënt van inwendige wrijving in centipoises (1 centipoise = 0,01 g/cm.sec); l = de lengte van de buis in feet; v = de gemiddelde snelheid in de buis in feet/sec; D = de inwendige diameter in inches.

Het onderscheid tusschen de laminaire en de turbulente strooming

¹⁾ C.r. 11, p. 961, p. 1041 (1840); 12, p. 112 (1841); Mémoires Académie de l' Institut de France 9, p. 433 (1846).

²⁾ WILSON, MC ADAMS, SELTZER. Ind. Engin. Chem. 14, p. 1105 (1922).

is het eerst door REYNOLDS proefondervindelijk in het licht gesteld ¹⁾. Vergroot men van een in laminaire beweging stroomende vloeistof de snelheid, dan wordt de beweging onregelmatig. Naast snelheidscomponenten in de richting der strooming treden ook zulke loodrecht op den wand op. Het optreden van deze wervelingen heeft plaats bij een bepaalde, z.g.n. kritische, snelheid. Deze is volgens REYNOLDS voor iedere vloeistof bepaald door de waarde van de uitdrukking:

$$Re = \frac{Dvs}{z} \text{ of } \frac{vl}{o}.$$

Hierin is: l = een lengtemaat, kenschetsend voor de leiding waarin de strooming plaats vindt; bij een buis met cirkelvormige doorsnede b.v. D = de inwendige diameter; v = de snelheid der stroomende vloeistof; s = het soortelijk gewicht; z = de viscositeit (wrijvingscoëfficiënt) en o = de kinematische viscositeit.

De grootheid $\frac{Dvs}{z}$ of $\frac{vl}{o}$, het Reynoldsche kengetal (Re) genoemd, is een getal zonder dimensie en moet dus, wanneer bij elkaar passende eenheden worden gebruikt, een waarde bezitten, die onafhankelijk is van de keuze dezer eenheden. Volgens de waarnemingen van SCHILLER ²⁾ is de kritische snelheid bereikt, als het getal van REYNOLDS gelijk is aan 2320. ³⁾ Boven deze waarde is de kans, dat turbulentie optreedt, zeer groot.

Stroomt een vloeistof in turbulentie, dan neemt men aan, dat altijd een dun, aan den wand grenzend laagje, in laminaire bewegingstoestand blijft voortstroomen. Dit laagje wordt bij grooter worden van Re steeds dunner.

Terwijl het bij een snelheid, die juist boven de kritische snelheid lag, aan COUCH en HERRSTROM ⁴⁾ gelukte de grenslaag zichtbaar

¹⁾ O. REYNOLDS, Papers on mechanical and physical subjects Vol. II (1881—1900), Cambridge 1901.

²⁾ Z. f. angew. Math. u. Mech., 1, p. 436 (1921).

³⁾ Deze afwijking van de waarde, die $\frac{Dvs}{z}$ in fig. 1 (ca. 0,2—0,3) heeft, vloeit voort uit de omstandigheid, dat bij die figuur voor de in deze breuk optredende grootheden eenheden uit verschillende stelsels gebruikt worden. Bij latere beschouwingen is door mij het kengetal van REYNOLDS gebruikt in den vorm $\frac{vl}{o}$, waarbij voor alle grootheden eenheden uit hetzelfde stelsel zijn toegepast.

⁴⁾ geciteerd naar The Flow of Liquids. Serial 121 Dep. of Chem. Eng. Massachusetts Instit. of Technology, 1925.

te maken, berekende RICE de dikte hiervan uit waarnemingen van STANTON, MARSHALL en BRYANT voor lucht, als deze met een gemiddelde snelheid van 37,6 m/sec door een 12,7 cm wijde buis stroomde, en vond 0,0137 cm.

De weerstandswet voor in turbulentie stroomende vloeistoffen kan men als volgt schrijven: $\frac{p}{l} = \frac{0,323 f v^2}{D}$.

Hierin treedt als nieuwe grootheid alleen de veranderlijke f op.

Wanneer men f ten opzichte van $\frac{D v_s}{z}$ afzet, krijgt men voor verschillende buizen verschillende lijnen.

Men kan ook in het laminaire gebied van bovenstaande formule gebruik maken, als men voor f de waarde $0,00207 \frac{z}{D v_s}$ gebruikt.

Immers gaat ze dan in de eerst genoemde betrekking over, die voor de laminaire toestand geldt.

In de onderstaande grafiek (fig. 1) ziet men f ten opzichte van $\frac{D v_s}{z}$ zoowel voor het laminaire (kurve D) als voor het turbulente gebied afgezet. In het turbulente gebied is niet één, maar zijn

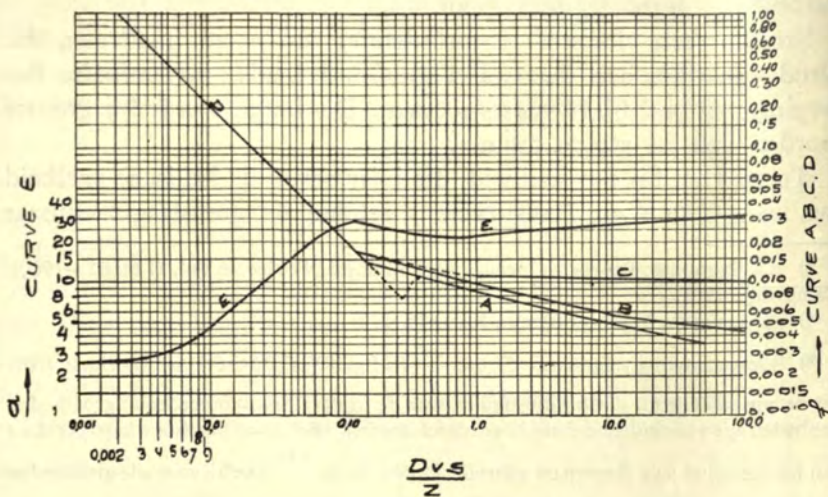


Fig. 1.

verschillende kurven (A, B, C) geteekend, daar de ruwheid van de buis een rol speelt en men nog geen methode heeft deze te meten. In dezelfde figuur is tevens het drukverlies in verbindingbogen en knieën in afhankelijkheid van $\frac{Dvs}{z}$ afgezet (kurve E).

Dit verlies wordt omgerekend in het drukverlies, dat plaats vindt in een rechte buis, waarin een zelfde weerstand zou optreden; de lengte van deze buis wordt dan uitgedrukt in buisdiameters als eenheid. Naar gelang de waarde van $\frac{Dvs}{z}$ daalt, neemt globaal genomen het aantal diameters (a) voor een knie af van 30 tot 2,5.

Met het oog op den wrijvingsweerstand schijnt het dus gewenscht, zonder nog met de warmte-overdracht rekening te houden, in een buizenoven 1^e. geen turbulentie te laten optreden en 2^e. zoo weinig mogelijk verbindingbogen in de buisleiding op te nemen. In deze gevallen is de pompweerstand het geringst.

De eerste overweging treedt bij BORRMANN op den voorgrond.

Beschouwen we thans de olie als stroomende vloeistof, die *verwarmd* moet worden. In dit geval speelt bij buizenovens de overdracht van warmte van de heete rookgassen, door een metalen wand heen, op de te verhitten vloeistof een groote rol. Dit verschijnsel wordt onder den naam „warmtedoorgang” samengevat; hiervoor geldt de volgende formule:

$$Q = k(t_r - t_v)S.$$

Hierin is: Q = de hoeveelheid warmte, die per tijdseenheid wordt getransporteerd; t_v = de temperatuur van het warmte-opnemend medium (de stroomende vloeistof); t_r = de temperatuur van het warmte-afgevend medium (de rookgassen); S = het wandoppervlak, dat de warmte doorlaat; k = het warmtedoorgangsgetal, d. i. de hoeveelheid warmte, die overgedragen wordt per oppervlakte-eenheid, per tijdseenheid en per graad temperatuurverschil.

Spreekt men van een weerstand, dien de warmtestroom overwinnen moet, en die voor te stellen is door $\frac{1}{k}$, dan kan men dezen verkrijgen door optelling van drie van elkaar onafhankelijke weerstanden. Twee treden er op respectievelijk bij den overgang van

de warmte van het rookgas op den metalen wand en van den metalen wand op de stroomende vloeistof. De derde treedt op bij de warmtegeleiding door den metalen wand.

Wiskundig is dit voor te stellen door $\frac{1}{k} = \frac{1}{a_1} + \frac{x}{\lambda} + \frac{1}{a_2}$, waarin $\frac{1}{a_1}$ en $\frac{1}{a_2}$ de weerstanden zijn, die optreden bij de beide overgangen, en $\frac{x}{\lambda}$ de weerstand voorstelt, die optreedt bij het stroomen van de warmte door den metalen wand.

a_1 en a_2 hebben den naam warmte-overgangsgetalen gekregen, terwijl in de middelste breuk in bovengenoemde formule x voorstelt de dikte van den metalen wand en λ het warmtegeleidingsgetal van het metaal. Daar bij den warmtestroom geen warmte verloren gaat, kan de overgedragen warmte b.v. ook uitgedrukt worden door de formule:

$$Q = a_1(t_r - t_{w1})S,$$

waarin als nieuwe grootheid de temperatuur van den buiswand t_{w1} optreedt. De coëfficiënt a_1 hangt van verschillende grootheden af, vooral van den stroomingstoestand van het rookgas, welke, als boven reeds werd uiteengezet, laminair of turbulent kan zijn.

Daar de warmte van den metalen wand op de voorbij stroomende vloeistof moet worden overgedragen, is het voor een snelle warmte-overdracht noodig, dat zooveel mogelijk koude deeltjes met den heeten wand in aanraking komen. Dit stelt voorop, dat de vloeistofdeeltjes naast snelheidscomponenten in de richting van den stroom, evenwijdig aan den wand, ook componenten loodrecht op den wand hebben. Deze bewegingen treden het duidelijkst bij een turbulente strooming op.

Voor een snelle warmte-overgang in buizenovens is dus turbulentie gewenscht, terwijl het juist met het oog op een geringe wrijvingsweerstand niet gewenscht bleek, dat turbulentie optreedt.

Evenwel werd reeds uiteengezet, dat men bij turbulentie een in laminaire strooming bewegende grenslaag aanneemt¹⁾. In deze laminaire laag treden geen snelheidscomponenten loodrecht op

¹⁾ Deze aanname werd het eerst in 1910 gedaan door PRANDTL.

den wand op, zoodat in dit laagje het warmtetransport door geleiding plaats vindt. Daar bijna alle gassen en vloeistoffen de warmte slecht geleiden en de warmte door geleiding overgebracht dus zeer gering is, zal men, aangezien volgens bovengenoemde opvattingen toch altijd warmtegeleiding door gassen of vloeistoffen plaats vindt, den weerstand, dien dit laagje oplevert, zoo klein mogelijk willen maken.

Dit warmtetransport kan per tijdseenheid voorgesteld worden door de formule

$$Q = \frac{\lambda}{x} (t_w - t_{gr})S,$$

waarin x de dikte van de grenslaag is, λ het warmtegeleidingsgetal (van dit vloeistoflaagje), t_w de temperatuur van den wand en t_{gr} de temperatuur van den buitenkant van de grenslaag, d. i. de temperatuur aan het grensvlak der laminaire en turbulente strooming.

De hoeveelheid Q wordt zoo groot mogelijk, indien men x zoo klein mogelijk of het temperatuurverval zoo gróót mogelijk maakt. Aan beide methoden zijn nadeelen verbonden.

Het verkleinen van de grenslaagdikte zal praktisch alleen gaan door opvoering der turbulentie; dit kan echter een vergrooting van den pompweerstand ten gevolge hebben. Omgekeerd brengt het vergrooten van het temperatuurverval het gevaar van kinking dichterbij, daar de met den heeten metaalwand in aanraking zijnde oliedeeltjes de hooge temperatuur niet kunnen verdragen. Zelfs al bereikt de geheele oliestroom niet de kraaktemperatuur, *dan bestaat toch altijd de kans, dat de in de grenslaag geremde hoeveelheid olie aan kinking wordt onderworpen*. In een dergelijk geval is het percentage ontledingsproducten een functie van deze hoeveelheid.

Voor het berekenen van warmte-overgangprocessen is het kennen van de grootte a een eerste vereischte.

In het algemeen heeft men drie methoden gebruikt om de afhankelijkheid van het aantal factoren, dat de grootte van a beheerscht, te vinden.

De eerste manier steunt op het z.g.n. gelijkvormigheidsbeginsel ¹⁾. De overeenkomsten tusschen proefresultaten, onder verschillende omstandigheden verkregen, kan men zeer vruchtbaar beschouwen in het licht van het gelijkvormigheidsprincipe. Volgens dit principe

¹⁾ W. NUSSELT. Forschungsarb. Ingenieurwesens, Heft 89 (1910).
RAYLEIGH, Dynamical similarity, Nature Bd. 95, p. 66 (1915).

zijn in de meetkunde twee figuren gelijkvormig, als b.v. alle overeenkomstig liggende lijnen dier figuren in een constante verhouding tot elkaar staan. Overgebracht op snelheden luidt het: twee processen zijn, wat hun snelheden betreft, gelijkvormig, indien die snelheden gelijke richting hebben en op overeenkomstige punten in een constante verhouding tot elkaar staan.

Het principe kan ook worden toegepast op ingewikkelde processen, b.v. op zulke, waarvan de differentiaalvergelijkingen niet integreerbaar zijn. In een dergelijk geval moet er bij een gelijkvormigheid van twee processen een zekere evenredigheid bestaan tusschen de overeenkomstige veranderlijken der twee vergelijkingen, die de processen weergeven, b.v. $v_1 = K_v v_2$, $p_1 = K_p p_2$, als v en p in beide vergelijkingen veranderlijken zijn.

NUSSELT ging bij de bepaling van de warmte-overdracht van een bewegende vloeistof op een wand of omgekeerd als volgt te werk. Hij beschouwde van de vloeistof in de eerste plaats de bewegingsvergelijkingen van STOKES en daarnaast de vergelijking voor de warmte-overdracht in een bewegende vloeistof. Deze differentiaalvergelijkingen zijn in het algemeen niet te integreeren.

Hij noemt nu twee gevallen van warmte-overdracht gelijkvormig, als niet alleen tusschen alle overeenkomstige lengtematen eenzelfde verhouding bestaat, maar eveneens tusschen alle overeenkomstige drukken, temperaturen, uitwendige krachten, enz. Bovendien moeten deze verhoudingsgetallen zoodanige waarden bezitten, dat, bij invoering van de overeenkomstige grootheden der differentiaalvergelijkingen van het tweede geval in de differentiaalvergelijkingen van het eerste geval, de nieuwe vergelijkingen identiek worden aan de oude.

Deze voorwaarde leidt ertoe, dat zekere groepen van grootheden voor beide gevallen even groot moeten zijn. Deze groepen van grootheden bezitten geen dimensie; men noemt ze kengetallen.

Voorbeelden van kengetallen zijn $Re = \frac{D v s}{z}$; $Pé = \frac{v l}{a}$; $St = \frac{c o}{\lambda}$. Ze ontleenen hun namen respectievelijk aan de onderzoekers REYNOLDS (Re), PEULET (Pé), en STANTON (St).

Zoo verkrijgt NUSSELT als uitkomst voor a bijgedwongenstrooming:

$$a = \frac{\lambda}{1} \Phi (Pé, St).$$

Voor het gelijkvormig zijn van warmtegeleidingsprocessen gelden dus o. a. de voorwaarden, dat $\frac{vl}{a}$ alsmede $\frac{co}{\lambda}$ constant moeten zijn.

In deze kengetallen is v een snelheid, l een lengtemaat, $a = \frac{\lambda}{c_p s}$, c de soortelijke warmte van de vloeistof per volume-eenheid, o de kinematische viscositeit, c_p de soortelijke warmte per gewichtseenheden en s het soortelijk gewicht van de stof.

In plaats van de noodzakelijkheid om de afhankelijkheid van a van een groot aantal variabelen door het nemen van een groot aantal proeven te bepalen, blijkt het slechts noodig de afhankelijkheid te bepalen tusschen de dimensielooze grootheid $\frac{al}{\lambda}$ eenerzijds en de kengetallen Re , $Pé$ of St anderzijds.

Dergelijke betrekkingen, zooals boven besproken werden, heeft ook RAYLEIGH ¹⁾ afgeleid door aan te nemen, dat het warmtetransport, per tijdseenheid, hetwelk bij een bepaald proces optreedt, alleen afhangt van het temperatuurverschil tusschen warmte-afgevend en -opnemend medium θ , van de snelheid van de stroomende vloeistof v , van de soortelijke warmte van de vloeistof per volume-eenheid c , van de geleidbaarheidscoëfficiënt van de vloeistof λ , van een lineaire dimensie van het warmte-afgevend voorwerp l en van de kinematische viscositeit o . Men kan dit voorstellen door de formule:

$$Q = \lambda^u l^v \theta^w v^x c^y o^t.$$

Uit de overweging, dat de dimensie van beide leden van de vergelijking gelijk moet zijn, kan men na het invullen der dimensies gemakkelijk de volgende vergelijking vinden:

$$Q = \lambda l \theta \left(\frac{vc l}{\lambda}\right)^x \left(\frac{co}{\lambda}\right)^t$$

waarin x en t onbekenden zijn, die door proeven moeten worden gevonden.

Bepaalt men nu de afhankelijkheid van Q van v , dan zijn daarbij de exponenten van de geheele breuk $\frac{vc l}{\lambda}$ gevonden.

Schrijft men de vergelijking in den vorm:

¹⁾ Nature 95, p. 66 (1915).

$$\frac{Q}{\lambda l \theta} = \left(\frac{vcl}{\lambda}\right)^x \left(\frac{co}{\lambda}\right)^t,$$

dan drukt ze uit, dat men een betrekking tusschen drie dimensielooze grootheden, z.g.n. kengetallen, zoekt, zoodat hun grootte onafhankelijk van de gebruikte eenheden wordt.

Voor gassen wordt de betrekking tusschen de drie kengetallen eenvoudiger, daar $\frac{co}{\lambda}$ dan praktisch genomen een constante wordt, welke voor sommige gassen gelijk 1 is. Bovendien kan in dat geval de grootheid $\frac{vcl}{\lambda}$ niet alleen vervangen worden door $\frac{vl}{a}$ (kengetal van PECKET), maar ook door $\frac{vl}{o}$ (kengetal van REYNOLDS), daar voor gassen de betrekking geldt $\lambda = \varepsilon z c_p g$. Met de letter a is bedoeld $\frac{\lambda}{c_p s}$.

In deze betrekking is ε een constante, z de absolute viscositeit, c_p de soortelijke warmte per gewichtseenheid, g de versnelling van de zwaartekracht; s is het soortelijk gewicht van de stof. Bovendien bestaat de betrekking $\frac{z}{s} = o$.

Zonder van de onderstelling uit te gaan, dat men met gassen te maken heeft, is de betrekking $\frac{vcl}{\lambda}$ alleen te herleiden tot $\frac{vl}{a}$, het z.g.n. kengetal van PECKET.

Boven aangehaalde betrekking stelt ons in staat de door middel van proeven met modellen verkregen waarde van $\frac{Q}{\lambda l \theta}$ over te dragen op in de techniek voorkomende gelijkvormige gevallen. Voorwaarde is dan evenwel, dat voor beide gevallen de in aanmerking komende kengetallen gelijk zijn, dus dat de beide gevallen gelijkvormig zijn.

Een tweede methode om warmte-overgangsgetalen te vinden berust op het verband tusschen warmte-overgang en vloeistofweerstand.

Volgens Prof. F. K. TH. VAN ITERS¹⁾ hebben TH. VON KARMANN en H. LATZKO voor de strooming van lucht door buizen vastgesteld, dat uit hetgeen omtrent de vloeistofstrooming bekend is, de warmte-

¹⁾ De Ingenieur 1926, pag. 321.

overgang is te berekenen. De gevonden waarden bleken overeen te komen met waarnemingen van NUSSELT. Op deze beschouwing bouwde Prof. VAN ITERSON verder.

De vloeistofwrijving vindt zijn oorzaak in den wand, waarlangs de vloeistof stroomt. De vloeistofmoleculen worden door de ruigheden van den wand tegengehouden (grenslaag) en volgens de hypothese nemen ze daarbij de temperatuur van den wand aan. Eenige oogenblikken later worden ze weer door de wervelingen uit de grenslaag losgemaakt, als krulletjes door een schaafijzer. Kan men nu de hoeveelheid vloeistof berekenen, die in de grenslaag een oogenblik in betrekkelijke rust verkeerd heeft, dan kan men daaruit de warmte-overgang berekenen in de onderstelling, dat de vloeistofdeeltjes bij dit proces de temperatuur van den wand hebben aangenomen. Het gezochte warmte-overgangsgetal wordt dan gevonden uit de betrekking: $a = \frac{pO}{v} \times \frac{c_p g}{S}$, waarin O de doorsnede en S het wandoppervlak van het beschouwde gedeelte der leiding voorstelt, terwijl p uit $p = 0,323 \frac{f l s v^2}{D}$ berekend kan worden.

Aangezien f een functie van het Reynoldsche getal is, wordt a hier in afhankelijkheid van dit getal verkregen. Ook de grootheid $\frac{c_o}{\lambda}$, die bij de eerste methode ter bepaling van a gevonden werd, komt bij VAN ITERSON tot zijn recht.

Volgens Prof. VAN ITERSON zal een volkomen analogie tusschen vloeistofweerstand en warmte-overgang dan pas optreden, als $\frac{z}{s} = 0$, waarmede het transport van schuifkracht evenredig is, gelijk is aan $\frac{\lambda}{c}$, waarmede het transport van warmte evenredig is.

Is dus $\frac{\lambda}{c_o} = 1$, dan geldt de bovengenoemde vergelijking zonder beperking. Ook werd reeds uiteengezet, dat deze factor bij gassen een constante is, ongeveer 1. Bij water treedt de waarde 1 eerst op bij 140° C, zoodat alleen onder die omstandigheden de bovengenoemde berekeningswijze mag worden toegepast.

Een derde methode om a te berekenen berust op de het eerst

door THOMA naar voren gebrachte overeenkomst tusschen warmte-overgang en diffusie, die zoover gaat, dat ook de differentiaal-vergelijkingen voor beide processen gelijkvormig zijn. De opzet van Thoma was aldus.

Voor het bepalen van α bij een strooming van lucht loodrecht op buisbundels maakte hij gebruik van een model, waarvan hij de buizen met filtreerpapier omgaf, dat vooraf in HCl was gedompeld. De luchtstroom, die bij de technische installatie als warmtedrager fungeert, werd bij de modelproef niet verwarmd, maar met NH_3 bedeed en tegen het filtreerpapier geblazen. In de grenslaag kunnen de NH_3 -moleculen niet geheel tegen de buis geslingerd worden, maar kunnen ze deze alleen door diffusie bereiken, zooals in analogie de warme deeltjes hun warmte in de grenslaag alleen door geleiding doorgeven.

Daar echter over diffusie veel minder experimenteel materiaal aanwezig is dan over inwendige wrijving en drukverlies, zal men aan de tweede methode om α te berekenen meer hebben dan aan de laatst genoemde.

Men gaat evenwel bij de tweede methode, waarbij men het drukverlies moet kennen, altijd van de onderstelling uit, dat de physische constanten van de beschouwde stof, in dit geval olie, volkomen bekend zijn. Dit kan echter van olie allerminst gezegd worden.

Uit al deze beschouwingen is het duidelijk, dat het berekenen van α op het oogenblik nog op groote moeilijkheden stuit.

Aan de oliezijde van den buiswand ligt het geval bovendien veel moeilijker dan uit een beschouwing van de warmte-overgang van den metalen wand op de olie zou blijken. Afgezien daarvan, dat men de grootte en de veranderlijkheid van α en c moet kennen, is er bij deze eenvoudige beschouwing van de onderstelling uitgegaan, dat er geen verdamping, dus geen koken optreedt, bovendien dat er zich geen cokeslaagje vormt. Deze omstandigheden, die zich juist wel voordoen, maken het onmogelijk ook maar iets van de warmte-overgang te berekenen.

We willen nu nagaan in hoeverre bouwers van installaties met de hier ontvouwde beginselen rekening hebben gehouden.

B. HISTORISCH OVERZICHT VAN VERSCHILLENDE AMERIKAANSCH E INSTALLATIES ¹⁾).

DE „TOPPING”-INSTALLATIE VAN BELL ²⁾).

De oorspronkelijke buizenovens werden gebruikt voor het afdestilleeren van de laag kokende bestanddeelen, de z.g.n. „tops”, en water uit de ruwe olie. Vandaar de naam „toppen” voor de bewerking, waaraan de olie onderworpen werd. Als residu werd bij deze eenvoudige behandeling stookolie gewonnen.

De eerste installatie, welke hier besproken zal worden, is de destillatie-inrichting van A. F. L. BELL. De oven hiervan bestaat uit drie naast elkaar gelegen verbrandingsruimten, ieder 1,50 m breed en 8,4 m lang. Dwars over deze verbrandingsruimten liggen drie rijen buizen, elk bestaande uit 36 pijpen, lang 6 m en met een doorsnede van 10 cm. De eerste rij rust op de wanden van de drie verhittingskamers, de twee daarboven liggende worden door stalen binten op hun plaats gehouden. Voor den frontmuur der verhittingskamers zijn drie zoogenaamde „Dutch-ovens” aangebouwd. Hun doel is de verbrandingskamer te vergrooten, zoodat de pijpen niet direct door vlammen worden getroffen. Dat dit doel niet bereikt wordt, blijkt uit het feit, dat na eenige maanden destilleeren een paar doorgebrande pijpen vervangen moesten worden.

De loop der rookgassen wordt aangegeven door een aarden heuvel, welke onder de pijpen is opgeworpen. Deze heuvel verheft zich geleidelijk vanaf het front van den oven, bereikt in het midden daarvan een hoogte van 1,35 m, blijft eenige voeten lang vlak loopen en valt dan stijl hellend naar beneden. De kleinste afstand tusschen de onderste pijplaag en den heuveltop bedraagt 15 cm.

In den achterwand van iedere verbrandingskamer bevinden zich twee gaten, 45 × 45 cm, zoo laag aangebracht, dat de rookgassen onder de laagste pijpen van een voorwarmer uitkomen, door deze heenstrijken en de daarnaast gelegen lagen van boven naar beneden passeeren.

De verhittingsruimte van dezen voorwarmer bestaat dus uit twee ruimten; beide zijn voorzien van vijf lagen pijpen, met een lengte van 6 m en een diameter van 10 cm.

¹⁾ Hierin is met de tot medio 1927 verschenen literatuur rekening gehouden.

²⁾ WADSWORTH: Removal of the lighter hydrocarbons from petroleum by continuous distillation. Bull. 162, Bur. of Mines, p. 16.

De rookgassen gaan dwars door deze lagen heen. Om alle verbindingsbogen tusschen de pijpen tegen uitstraling te beschutten, zijn deze achter een muur ingebouwd, zóó dat een ruimte ontstaat van 55 cm diepte.

Deze constructie, die zeker wel tegen warmteverliezen beschutten zal, maakt echter den toegang tot de bogen zeer moeilijk, hetgeen bij het verwisselen van de pijpen zeker bezwaren zal meebrengen.

Bij geen der andere constructies is deze methode dan ook gevolgd; bij nieuwere bouwwijzen sluit men dergelijke ruimten af met plaatijzeren deuren.

De loop der olie is als volgt: zij komt in de onderste laag van den buitensten voorwarmer, doorloopt dan de geheele pijplaag zoowel van dezen als van den tweeden voorwarmer, stijgt op dezelfde wijze in beide voorwarmers van laag tot laag en treedt dan in de hoofdslang binnen. Ook in deze doorloopt de olie de geheele onderste laag. De wegvloeiende olie heeft een temperatuur van 224° — 232° C.

Waarom tot deze circulatie is overgegaan, is niet duidelijk; rationeel is zij zeker niet. Beter lijkt mij een schakeling, waarbij telkens drie boven elkaar gelegen buizen doorloopen worden.

Ook de schakeling in den voorwarmer zou m. i. beter zijn, als de olie eerst geheel in den buitensten voorwarmer bleef en van daar naar den tweeden overging.

Door de er voor gebouwde verbrandingskamer liggen de pijpen, die het dichtst bij den frontmuur aangebracht zijn, waarschijnlijk in een z.g.n. „doode hoek”. Wat de verbrandingskamers aangaat, deze zijn zoo klein, dat men niet beneden een luchtvermaat van 50 % kan gaan zonder te verhinderen, dat de vlammen direct tegen de pijpen slaan.

Als verbetering werd door WADSWORTH aangegeven een verhitting der verbrandingslucht ¹⁾ door het inbouwen van een verhitte onder de verbrandingskamer. Deze methode van luchtvoorwarming is natuurlijk alleen mogelijk, als de verbrandingskamer al vergroot is; men moet echter niet vergeten, dat verhitte verbrandingslucht ook een hoogere vlamtemperatuur ten gevolge heeft en daardoor de kans op cokesvorming grooter wordt.

Ook de dampafscheider is van eigenaardige constructie. Het is een cilindrische ketel, 1,8 m in diameter en 15 m hoog. De olie

¹⁾ WADSWORTH, l.c. p. 32.

wordt op 1,10 m van den top binnengelaten. Vanaf dit punt tot op 6 m van den bodem is de ketel door een overlangs-schot in twee deelen verdeeld.

Het bovenste einde van de ruimte, waarin de olie binnengelaten wordt, is door een stalen plaat afgedekt, zoodat het binnenkomende damp- en vloeistofmengsel alleen naar beneden kan stroomen. Horizontale, doorboorde platen zorgen voor een verdeeling van den stroom. Pas onderaan het schot wordt aan de dampen gelegenheid gegeven te stijgen, waarna zij den dampafscheider bovenaan door een 30 cm wijde leiding verlaten.

De wijze, waarop een dergelijke dampafscheider moet werken, is onduidelijk. Hoe de constructeur er toe is gekomen de van nature naar boven gaande dampen te willen dwingen dezen omweg te maken, is onbegrijpelijk.

Dat de scheiding tusschen lichte en zware dampen niet schitterend is, blijkt uit de Engler-destillatie van de „tops”, waarbij aan boven 204,5° C kokende producten niet minder dan 13 vol. % werd verkregen. Herdestillatie in ketels werd dan ook altijd toegepast. TRUMBLE heeft zich later gedeeltelijk van deze omslachtige werkwijze weten vrij te maken.

DE INSTALLATIE VAN I. W. FUQUA ¹⁾.

Deze werd gebouwd om de olie der z.g.n. Midway-velden te „toppen” en te ontwateren. Bij een eindtemperatuur der olie tusschen 176,6° en 204,4° C kon met droge olie een dagelijksche productie van 20 000 vaten verkregen worden. Bij deze temperatuur destilleerde dan ongeveer 15% over. Wanneer de olie water bevatte, verminderde deze capaciteit natuurlijk aanzienlijk.

De installatie bevat drie batterijen, elk van acht onafhankelijk werkende verhitters. Iedere batterij bedient één dampafscheider. Elke verhittingsslang is opgebouwd uit 56 pijpen, die ieder 6,22 m lang zijn en een doorsnede van 7,5 cm hebben. Deze zijn weer onderverdeeld in 4 groepen, ieder van 14 pijpen. Twee dezer groepen liggen direct boven den vuurhaard, de twee andere direct boven een gewelf, dat voor de gascirculatie zorg draagt. De afstand tusschen de onderste pijplaag en den bodem der verbrandingskamer bedraagt slechts 90 cm. De olie doorloopt achtereenvolgens de twee boven

¹⁾ WADSWORTH, l.c. p. 47.

het gewelf liggende pijpgroepen, vervolgens een der onderste — op de hoogste plaats beginnend — en verlaat den oven door de hoogste pijp van de vierde buizengroep.

In dezen oven is ook een kleine stoomoververhitter ingebouwd, die de in den dampafscheider te gebruiken stoom op de gewenschte temperatuur brengt. Eigenaardig bij deze constructie is, dat de pijpslangen geheel ingemetseld zijn; zij worden door ijzeren binten ondersteund. Over deze pijpconstructies zou ik de volgende opmerkingen willen maken:

1^e. Zooals boven reeds werd gezegd, is een verbrandingskamer van $0,9 \times 0,9 \times 6,3$ m niet al te hoog, vooral als de onderste pijplaag er vlak boven ligt.

2^e. De circulatie in de pijpen is niet zoo voordeelig mogelijk.

Weliswaar is er, globaal beschouwd, tegenstroom tusschen olie en verbrandingsgassen, in zooverre, dat de olie boven inkomt en ongeveer onderin uitgaat, maar de oliecirculatie zou zeker verbeterd kunnen worden, als men twee groepen met elkaar verbond, zoodat de olie telkens vier op een horizontaal vlak gelegen buizen doorliep inplaats van twee, zooals nu het geval is.

WADSWORTH bepleit een inpompen der olie onderin, dus direct boven het vuur, zoodat tusschen olie en rookgassen gelijkstroom zou heerschen.

Mijn bezwaren tegen een dergelijk systeem worden nader uiteengezet ¹⁾).

Bij FUQUA's oven liggen de buizen erg dicht bij elkaar, zoodat het de vraag blijft, of er voldoende rookgassen tusschen de pijpen passeeren. Bovendien is het inbouwen der verbindingsbogen tusschen de pijpen in de verhittingsruimte geen aanbevelingswaardige constructie. Niet één tegenwoordige constructeur zal de verbindingsplaats tusschen boog en pijp (met de daartusschen gebruikte pakking) aan den directen invloed der rookgassen willen blootstellen. Van de hier besproken constructies is dit de eenige, waarbij de bogen in den oven zijn ingebouwd.

De dampafscheider bestaat bij deze installatie uit een verticale ketel, die 6 m hoog is en een diameter van 2,7 m heeft. Binnenin zijn 5 horizontale platen met een diameter van 1,8 m op gelijke afstanden van elkaar opgehangen. Iedere plaat bevat 100 gaten met een diameter van 5 cm.

¹⁾ p. 107.

De boven inkomende olie loopt over en door deze platen naar beneden, waar het residu door een leiding verdwijnt. De gevormde dampen worden boven door een centraal gelegen opening afgevoerd. Om het meeslepen van vloeistofdruppeltjes zooveel mogelijk te verhinderen, is vóór de uitlaatopening der dampen een conus aangebracht, die de opspattende deeltjes terugslaat.

In de dampleiding zijn twee 6 m lange, verticaal staande buizen ingebouwd, voorzien van een horizontaal verbindingsstuk. De dampen kunnen gedwongen worden in deze, door de lucht gekoelde, deflegmator op te stijgen. Op deze manier tracht men de dampen van mechanisch meegesleepte vloeistofdeeltjes te ontdoen; deze vloeien naar den dampafscheider terug. Het verzamelde destillaat wordt aan herdestillatie onderworpen.

De herdestillatie-inrichting bestond uit 3 verhitters en 3 dampafscheiders. De fractionnatie in deze inrichting geschiedde door het destillaat in serie door de drie verhitters te sturen.

HET TRUMBLE-DESTILLATIE-SYSTEEM ¹⁾.

Een andere installatie, die een bespreking verdient, is die van TRUMBLE. In 1915 verkocht TRUMBLE zijn octrooi aan de Shell Company of California (Simplex Refining Cy). Als prijs wordt genoemd \$ 1 000 000.

Bij de Trumble-destillatie valt vooral op, het ver doorgevoerde principe om de warmte nuttig te gebruiken. Om de destillaten te verkrijgen wordt gebruik gemaakt van een systeem van gefractioneerde condensatie in achter elkaar geplaatste kolonnes. De destillaten, die te wijde kookgrenzen hebben, worden in continu-destillatietekets met directen stoom behandeld, terwijl ook van de heete fracties als warmtebron gebruik gemaakt kan worden.

Het feit, dat men tot een dergelijke inrichting overgaat, wijst er op, dat men het fractionneeren in eerste instantie nog niet in de hand heeft.

Bij een der eerste installaties, beschreven in BELL's artikel „Important topping plants of California” ²⁾ werd gebruik gemaakt van 6 m lange pijpen met een diameter van 31,75 cm, welke door bogen

¹⁾ WADSWORTH Bull. 162, Bur. of Mines, p. 88 e.v.
Zie ook LESLIE: Motor fuels N. York 1923, p. 178.

²⁾ Bull. Am. Inst. Mining Eng. 1915, p. 1785.

met elkaar verbonden waren, waarvan de diameter slechts 10 cm was.

Zoals men nu vanzelfsprekend vindt, voldeden deze retorten absoluut niet, daar zij onder cokesafzettingen en uitzakken leden.

Om het verwarmend oppervlak te vergrooten ging men over tot het bijbouwen van een aantal buizen met een doorsnede van 10 cm boven de buizen met een diameter van 31,75 cm. Daar dit het verwarmend oppervlak met 50 % vergrootte, was het mogelijk de rookgastemperatuur te laten dalen van 650° C tot 345° C.

De heete olie uit de retorten wordt boven in een dampafscheider geleid, waar zij over metalen conussen fijn verdeeld wordt en naar beneden stroomt. Gedurende dit naar beneden stroomen langs de wanden verdampt natuurlijk een gedeelte der olie, afhankelijk van de temperatuur, waarop ze in den dampafscheider is binnengekomen. Door het zich beneden in den dampafscheider verzamelende condensaat wordt, om de nog vastgehouden dampen te verwijderen, stoom geblazen. Alle gevormde dampen worden door een in den dampafscheider centraal geplaatste pijp afgevoerd. Op hun weg door de verschillende deflegmatoren vindt dan geleidelijke condensatie plaats. Van deze condensaten kan men de kookgrenzen nog veranderen in de z.g.n. separatoren, destillatieketels, die van de warmte van het residu gebruik maken, om met behulp van open stoom het condensaat uit den deflegmator te herdestilleeren.

Verbeteringen werden b.v. bij de installaties der General Petroleum Corporation en de Shell aangebracht.

De binnenkomende ruwe olie werd in tegenstroom verwarmd met het residu. De ontstane dampen werden in een eerste dampafscheider verwijderd; het warme residu uit dezen eersten dampafscheider werd dan in den buizenoven op temperatuur gebracht.

Bij dezen oven werden alleen pijpen met een diameter van 10 cm gebruikt, wat al een verbetering was. De warmtewisseling ging daardoor sneller, uitzakken en dichtgroeien der buizen door cokesafzetting werd vermeden en het ophoopen van gas, hetwelk in de pijpen van 30 cm diameter mogelijk was, kwam niet voor. Daarenboven was de druk in de pijpen veel geringer door het afwezig zijn der meest lichte producten.

Daar de dampen, die zelfs bij herdestillatie uit de separatoren kwamen, nog te wijde kookgrenzen hadden, werden in de dampleidingen van deze apparaten kleine deflegmatoren ingebouwd.

Bij de z.g.n. 2^e Martinez-installatie der Shell werden pijpen in

den oven gebruikt met een diameter van 10 cm. De oliestroom, die eerst door 6 parallel geschakelde koelers gestuurd werd, kwam vervolgens in 4 warmtewisselaars, waarna ze in twee deelen verdeeld werd. Ieder deel werd door 72 pijpen gepompt, die ieder 5,62 m lang waren en een diameter van 10 cm hadden.

Bovenaan verliet de olie dezen oven op een temperatuur van 232° C en stortte zich uit in den dampafscheider.

De residu-warmte werd weer voor herdestillatie gebruikt. De capaciteit van beide installaties der Shell Cy. was gemiddeld 16 000 vaten per 24 uur, indien 30 % werd afgedestilleerd.

Als brandstofverbruik werd 1,1 % der gedestilleerde oliehoeveelheid opgegeven. Het destillatieverlies bedroeg 0,75 %.

Hieronder volgt thans de beschrijving van enkele andere wijzen van uitvoering der Trumble-destillatie.

VERNON-INSTALLATIE.

De eerste oven te Vernon werd gebouwd met 6 pijpen met een diameter van 30,5 cm en een lengte van 6 m. De pijpen rustten op het metselwerk van den oven. De einden van deze pijpen waren door bogen met een diameter van 10 cm zóó met elkaar verbonden, dat zij een continuen oliestroom in den oven toelieten.

Aan het einde van den oven waren aan de verloopstukken (30—10 cm) ontgassingspijpen met een doorsnede van 3,8 cm bevestigd, met het doel de zich vormende gassen de gelegenheid te geven door een extra leiding in den dampafscheider te verdwijnen. Deze gassen zouden, indien zij zich in de 30 cm wijde pijpen ergens verzameld hadden, plaatselijke oververhitting en uitzakken der buizen ten gevolge gehad hebben. Gassen geleiden de warmte ontegenzeggelijk slecht, zoodat het boven geschetste gevaar absoluut niet denkbeeldig was. Deze bouwwijze voorkwam echter de moeilijkheid slechts gedeeltelijk.

Twee fouten waren immers volgens hedendaagsche opvatting bij den bouw der verhittingsinstallaties gemaakt:

- 1^e. het plaatsen der pijpen direct boven het vuur;
- 2^e. het te groot nemen der pijpdoorsnede.

Door dit laatste bleef de snelheid in de retorten beneden de kritische, zoodat van een snelle warmte-overdracht geen sprake kon zijn.

Een verder nadeel is, evenals bij andere installaties, dat het

geheele gewicht der retorten door den ovenmuur gedragen wordt. Ook het verwisselen van een der pijpen wordt zodoende bezwaarlijk, vooral als het een der onderste betreft. Onnoodig breekwerk en lange reparatietijd zijn hiervan het gevolg.

VERNON-INSTALLATIE (2^e type oven).

Reeds direct bij het in gebruik nemen van den hiervoor beschreven oven bleek, dat het verhittend oppervlak te klein was, daar de schoorsteengassen een temperatuur hadden van 649° C. Men plaatste daarom, boven de beschreven retorten van 30 cm, pijpen met een doorsnede van 10 cm en sloot ze achter de retorten aan. Het resultaat was een merkbare verbetering. Daarom werd bij een andere batterij tot de volgende bouwwijze overgegaan:

Negen horizontale rijen, ieder van 6 pijpen met een diameter van 10 cm en 6 m lang, werden met elkaar verbonden, vooraan door bogen met flenzen, achteraan door bogen met schroefdraad voorzien. Zodoende zou het mogelijk zijn snel een vernielde pijp door een andere te vervangen.

Deze pijplagen werden door een stalen constructie op haar plaats gehouden, zoodat de ovenmuur dus geen draagmuur was. Zooals bij alle latere constructies werden de bogen niet in de verhittingsruimte ingebouwd. De verbrandingskamer bevond zich direct onder de laagste pijplaat, echter met dien verstande, dat zij van de lagen gescheiden was door een steenen gewelf. Ook tusschen de vierde en de vijfde pijplaat was zulk een gewelf ingebouwd. Het gevolg hiervan was, dat de verbrandingsgassen, uit de verbrandingskamer komende, eerst de bovenste vier pijprijen passeerden, dan de vijf daaronder liggende, om ten laatste den in steen ingebouwd dampafscheider op temperatuur te houden.

Zooals men ziet, is het beginsel van tegenstroom aanwezig, maar niet consequent doorgevoerd.

COALINGA-INSTALLATIE.

Ook deze diende tot het leveren van stookolie. Bij deze installatie bedienden twee ovens één dampafscheider.

De oven bevatte 6 horizontale rijen pijpen, die 10 cm wijd en 5,6 m lang waren, eenerzijds met elkaar verbonden door geflensde, anderzijds door geschroefde bogen; iedere rij bevatte 8 pijpen.

De onderste rij lag 76 cm boven den bodem der verbrandingskamer, terwijl de onderlinge afstand der pijpen 30 cm bedroeg. Het geheele buizenstelsel werd weer gedragen door een ingebouwde staalconstructie, zoodat de ovenmuur niets meer te dragen had. De pijpen konden zich dus vrij uitzetten.

Minder aangenaam doet het bij deze constructie aan, dat de drie laagste rijen in directe aanraking komen met de vlammen.

MARTINEZ-INSTALLATIES.

Eerste installatie.

Het nieuwe bij deze installatie is, dat de twee ovens niet parallel maar in serie geschakeld zijn.

De twee ovens bevatten 6 horizontale rijen van 12 pijpen, lang 5,6 m en met een diameter van 10 cm, aan elkaar bevestigd op de hierboven beschreven manier.

De rookgassen passeeren eerst de onderste twee rijen pijpen, die direct boven het vuur gelegen zijn, daarna de bovenste vier, door een muur van de onderste gescheiden. Opgemerkt zij, dat de plaatsing der onderste pijpen boven het vuur niet gelukkig kan worden genoemd. De olie treedt den oven rechts onderaan binnen, doorloopt dezen en stroomt dan in den eersten dampafscheider. Hier verdampt een gedeelte der lichte bestanddeelen, terwijl de olie van boven naar beneden stroomt. Het residu uit dampafscheider no. 1 wordt daarna, zooals bij den eersten oven beschreven is, door den tweeden verhitter gepompt en stroomt dan in den tweeden dampafscheider. Het voordeel van deze methode ligt o. a. in de brandstofbesparing. De lichte dampen behoeven niet verder verhit te worden dan noodig is. Dat de olie, vooral het lichtste gedeelte, minder gekraakt zou worden, zooals WADSWORTH dit als mogelijk wil doen voorkomen, lijkt mij overdreven. Immers de olie, die den oven verlaat, heeft een temperatuur van ca 230° C¹⁾, een temperatuur, waarbij gedurende den korten tijd, dien de olie in den oven blijft, geen ontleding zal optreden.

In de later te bespreken, door mij onderzochte Borrmann-installatie, waarbij ook een verhitting in twee trappen werd toegepast, vond zelfs tot 300° C geen kraking plaats.

¹⁾ WADSWORTH l.c. p. 130, 153.

Tweede installatie.

Deze installatie was de modernste der te Martinez staande. De groote verbeteringen zijn echter niet aan den oven, maar aan de separatoren aangebracht. De ovenconstructie is nagenoeg gelijk aan die van de eerste Martinez-installatie; ze verschilt hiervan slechts hierin, dat de laagste rijen pijpen voorzien zijn van gegoten ijzeren ringen, waarvan men verwachtte, dat zij een meer gelijkmatige warmteverdeeling over de pijp zouden geven en de sterkte der buis zouden verhoogen.

Het laatste argument doet de gedachte rijzen, dat men over het gedrag van deze laagste rijen niet erg tevreden was; dit is geen wonder, als men bedenkt, dat ze zich in de verbrandingskamer bevonden en dus direct met de vlammen in aanraking waren.

In afwijking van de eerste Martinez-installatie werden de ovens weer in parallelschakeling gebracht. Hierdoor werd het principe van het gebruik van twee dampafscheiders achter elkaar prijs gegeven.

Over den loop der rookgassen valt het volgende te zeggen. Allereerst strijken deze langs de laagste rijen pijpen; dan stijgen de verbrandingsproducten opzij van den oven naar boven en geven hun warmte aan de bovenste vier rijen pijpen af. Tegenstroom tusschen rookgassen en olie heerscht er dus niet, het gevolg is dus een hooge temperatuur der schoorsteengassen en hooge brandstofkosten. Reeds WADSWORTH wees daarop en beval voor deze installaties tegenstroom aan.

In zulk een geval zou men een gedeelte der rookgassen — als deze nog voldoende heet zijn — voor de verwarming van den dampafscheider moeten afleiden (b.v. uit de verbrandingskamer).

Een verder nadeel van de gevolgde werkwijze is, dat de heetste rookgassen in aanraking komen met de koude en betrekkelijk langzaam stroomende olie. Wij hebben n.l. bij de hiervoor beschreven beschouwingen ¹⁾ gezien, dat er altijd aan den wand een laagje blijft, dat óf stilstaat óf zich laminair beweegt, zelfs indien de snelheid der olie boven de kritische is. Door een dergelijk laagje, dat dikker is naarmate de vloeistof minder snel stroomt, kan de warmte alleen door geleiding voortgeplant worden. Indien de temperatuur hoog genoeg is, zal zulk een laagje onder alle omstandigheden gekraakt worden. Daarom is bij de continu-destillatie van aardolie de toe-

¹⁾ p. 14 en 15.

passing van het gelijkstroomprincipe in op hooge temperatuur verhitte deelen der apparatuur eigenlijk niet gewenscht; dit geldt vooral, wanneer ook de hoog kokende deelen moeten worden afgedestilleerd.

Als verbetering der verhitters zou WADSWORTH gaarne zien, dat de onderste pijpen in het midden ondersteund werden, b.v. door een dwarsliggende pijp, die eventueel aan het buizenstelsel kon worden aangesloten. Dat men daardoor echter de fout niet opheft, is duidelijk. Alleen verbetering van de ovenconstructie kan m. i. hier verder helpen.

Bij een dergelijk type oven, als bij MARTINEZ gebruikt werd, is ook luchtverhitting aan te bevelen. Ofschoon men warmte zou sparen, zouden de bij dit systeem optredende hoogere vlamtemperaturen van groot nadeel voor de installatie zijn.

Het gebruik van de gietijzeren ringen om de laagste rijen bleek geen verbetering te zijn. Door de hooge temperatuur, die deze pijpen kregen, waren doorgebrande en gespleten buizen niet te vermijden. Het groote gewicht dat deze buizen hadden, deed ze bij de hooge temperatuur — ze waren dikwijls rood gloeiend — uitzakken. Barsten en cokesafzettingen in de pijpen waren natuurlijk het gevolg.

Bij de Coalinga-installatie was na continu gebruik gedurende een jaar niet één pijp doorgebrand of gebarsten. Er moet evenwel opgemerkt worden, dat bij deze installatie gas als brandstof werd gebruikt, wat, zooals WADSWORTH zegt, gunstiger is. Door de vlammen niet direct op de pijpen te richten, zouden dergelijke resultaten ook bij olie als brandstof mogelijk zijn.

Eenige cijfers over de verhitting der olie in deze 2^e Martinez-installatie volgen hier:

Hoeveelheid olie, die door één oven per uur stroomde 33,3 m³; totale lengte der pijpen 438,3 m; totale verhitte lengte 340,8 m; totaal verwarmend oppervlak 134 m²; gemiddelde temperatuurstijging 91,65° C; tijd noodig om door een verhitter te stroomen 6 min. 40 sec.; snelheid der olie 1,1 m/sec.

Om de olie 1° C in temperatuur te laten stijgen, was op verschillende punten in den oven een ander verwarmend oppervlak noodig. Dit bedroeg tusschen de thermometers:

1 en 2	0,601 m ²	Thermometer no. 1 gaf de begintemperatuur
2 „ 3	1,318 „	van de olie, no. 7 de eindtemperatuur aan.
3 „ 4	1,445 „	
4 „ 5	4,332 „	
5 „ 6	1,667 „	
6 „ 7	9,632 „	

Een tegenstroom-verwarming zou, zooals WADSWORTH terecht zegt, voor een meer gelijkmatige toename in temperatuur zorgen en bovendien de gassen tot op lagere temperatuur afkoelen.

Een willekeurige rij temperaturen uit de tabel op p. 152 van WADSWORTH' werkje uitzoekend, vinden wij in de eerste kolom de volgende opgaven:

plaats v. d. thermometer	temp.	temp. stijging	plaats v. d. thermometer	temp.	temp. stijging
1	92,2° C		5	190,5° C	5,5° C
2	151,6° „	59,4° C	6	204,4° „	13,9° „
3	168,3° „	16,7° „	7	206,1° „	1,7° „
4	185° „	16,7° „			

Uit deze rij blijkt duidelijk, hoe onregelmatig de verwarming was.

DE DAMPAFSCHEIDERS.

Beschouwen we vervolgens de dampafscheiders der hiervoor besproken installaties, dan blijkt, dat deze gewoonlijk gebouwd werden uit een stalen cylinder, 1,8 m in diameter en 7,5 m hoog. De olie komt van boven binnen en valt daar op conussen. Deze conussen hebben een diameter 5 cm kleiner dan die van den mantel van den dampafscheider. Het gevolg is, dat de olie in een betrekkelijk dunne laag over den bovensten conus en gedeeltelijk langs den wand van den dampafscheider naar beneden vloeit. Gedurende dit naar beneden stroomen heeft de verdamping plaats. De daarbij gevormde dampen worden door afzuiggaten onder iederen conus door een 30 cm wijde leiding, die tegelijk voor de ondersteuning der zes conussen zorgt, verwijderd.

Het geheele toestel is in een schoorsteen ingebouwd, zóó dat er een ringvormige ruimte van 30 cm wijde tusschen den stalen cylinderwand en de steenen omhulling overblijft. Door deze ringvormige ruimte passeeren de rookgassen en houden den dampafscheider op temperatuur. Daar deze gassen daarna direct in de lucht verdwijnen, zal het geen verwondering wekken, dat het schoorsteenverlies bij dergelijke installaties vrij groot is. Luchtvoorwarming met deze rookgaswarmte zou volgens mijn meening niet aan te bevelen zijn, hetgeen boven reeds uiteengezet is. Daar er evenwel tegenwoordig constructies bestaan, waarbij een gedeelte der rookgassen weer in den oven gebracht wordt, zou het brandstofverbruik bij dit type oven door toepassing dier constructies verlaagd kunnen worden. De 1^e Martinez-installatie heeft, door het hiervoor reeds besproken systeem van destilleeren in twee trappen, de eigenaardigheid met twee dampafscidders van verschillende grootte te zijn voorzien. De grootste heeft het reeds aangeduide formaat van $1,8 \times 7,5$ m, terwijl de kleinste $1,2 \times 6$ m groot is.

Typeerend is, dat de dampen uit den grooten dampafscheider gebruikt worden als verwarmend medium voor den kleinen. Deze kleine dampafscheider heeft hiertoe een dubbelen stalen wand, waartusschen de damp uit den grooten dampafscheider stroomt. De dampafscidders waren, vooral wat de conussen betreft, nogal aan corrosie onderhevig. Om deze eenigermate te vermijden, plaatste men boven den eersten conus een zware stalen spatplaat.

Onderaan den dampafscheider was een inrichting, die voor een constant vloeistofniveau zorgde. Door de altijd aanwezige vloeistof, die hiervan het gevolg was, kon men, om de verdamping nog iets te bevorderen, een kleine hoeveelheid stoom blazen.

Het doel van den dampafscheider was een scheiding te bewerken tusschen damp en vloeistof; men bereikte er niet het resultaat mee, dat men bij het gebruik van een kolonne had kunnen krijgen. Hoogstens benadert men dus het resultaat, dat bij één enkele volmaakte sectie van een kolonne bereikt wordt.

Volgens LESLIE ¹⁾ voldoet de Trumble-dampafscheider daar vrijwel aan, al is hij dan ook onnoodig groot. Aanbevelingswaardiger vindt hij den Leslie-Baker-verdamper. Deze bestaat uit een stalen cylinder met bovenin een uitlaat voor de dampen. De heete olie wordt op

¹⁾ H. E. LESLIE, Motor fuels, N. York 1923 p. 229.

halve hoogte ingebracht en stroomt dan over een verdeelconus op Raschig-ringen of ander vulmateriaal, waarmede het onderste gedeelte van den dampafscheider gevuld is.

Ontegengesteld vindt hier een betere scheiding tusschen olie en damp plaats, al is aan het gebruik van dergelijk materiaal soms groot bezwaar verbonden. Bij dikke of asfalthoudende olie, die bij voorkeur in buizenovens gedestilleerd wordt, omdat ze veel water en afzettingen bevat, kan men dergelijke ringen niet aanbevelen. Verstoppingen kunnen voorkomen, die de werking van dergelijk vulmateriaal gedeeltelijk opheffen, ongeacht de gevaren, die aan een geheel verstopping verbonden zijn. Het aanbrengen van Raschig-ringen in het bovendeele van den dampafscheider is m. i. wel aan te bevelen.

Drie mangaten maken den toegang tot het vulmateriaal mogelijk.

In afwijking van den Trumble-dampafscheider denkt LESLIE zich de zijne goed geïsoleerd, en niet uitwendig verwarmd. Hooge rook-gastemperaturen zijn om die reden bij het toepassen van een Leslie-dampafscheider niet meer noodig.

DE SEPARATOREN.

In de allereerste installaties werd de damp van den dampafscheider naar de verhittingsbuizen van een separator geleid. Hier werd continu uit het reeds gekoelde destillaat, dat deze buizen omgaf, door herdestillatie een benzinefractie verwijderd. Het residu uit dezen eersten separator werd in een tweeden, met behulp van de warmte van het residu uit den dampafscheider, verder afgedestilleerd.

Daar iedere separator twee kamers had, was het mogelijk, door herdestillatie der „tops” in de twee separatoren, vier fracties op te vangen.

Ook bij de Vernon-installatie werd gebruik gemaakt van separatoren van het z.g.n. 1^e type. Dit waren rechthoekige stalen kasten, 4,2 m lang, 1,8 m breed en 1 m hoog. Onder op den bodem lagen de verhittingsbuizen, waar doorheen de heete verhittingsvloeistof stroomde. Op ongeveer een derde van de hoogte bevond zich in deze ruimte een horizontale doorboorde plaat. De zich boven deze plaat bevindende dampkamer was door een overlans-schot in twee deelen verdeeld, terwijl het onderste gedeelte van den separator door 5 overlans-schotten in 6 gelijkvormige ruimten verdeeld

werd, zóó, dat in ieder der gevormde ruimten één verhittings slang lag. De aan herdestillatie te onderwerpen vloeistof stroomde den separator aan de langs-zijde binnen, liep door de niveaugaten in de schotten door ieder der 6 boven beschreven ruimten en verliet den separator aan de tegenoverliggende zijde. De destillatie der lichte fracties werd zoo noodig door open stoom bevorderd.

Men schijnt over de werking der separatoren niet erg tevreden geweest te zijn, wat geen verwondering zal wekken, als men deze primitieve fractionnatie-inrichting beschouwt.

Bij de Vernon-installatie treedt voor het eerst een deflegmator op.

De dampen, die uit den dampafscheider kwamen, stroomden nu door de verhittingsbuizen van separator no. 1 naar de bodemruimte van den deflegmator. Hier condenseerde een zwaar destillaat, terwijl de lichte producten in een condensor verdicht werden. Dit laatste condensaat keerde terug naar de vloeistofkamer van separator no. 1, waar eenige fracties werden afgedestilleerd, terwijl het residu bij deze herdestillatie in separator no. 2 verder gedestilleerd werd.

Op den deflegmator is nog wel wat aan te merken. Het geheel bestaat uit een rechthoekige stalen kast, $1,2 \times 1,2$ m in doorsnede en 4,8 m hoog. In deze ruimte bevinden zich 3, de doorsnede van de kast niet geheel vullende, rechthoekige kamers, groot $1,05 \text{ m} \times 1,20 \text{ m}$ en 30 cm hoog. Boven ieder dezer dampkamers bevindt zich een ruimte, die ongeveer half zoo hoog is, waardoor water circuleert. De damp, die een dampkamer verlaat, wordt buiten langs den deflegmator in de volgende hoogere dampkamer geleid. De te deflegmeeren dampen komen in de onderste dampkamer binnen, doorstromen twee gelijksoortige, hoogerliggende kamers, worden van de bovenste buiten langs de kast naar beneden gevoerd en onder in de eigenlijke deflegmatorruimte gelaten. In deze stijgen ze naar boven, daarbij de zoeven genoemde damp- en waterkamers passeerend. Bovenaan verlaten ze den deflegmator. De bedoeling was op de koude kamers een gedeelte te condenseeren, dat dan naar beneden druppelend op de zich daaronder bevindende warme kamer weer gedeeltelijk zou verdampen.

Waarom men tot zulk een ruwe constructie is overgegaan, is niet duidelijk. LESLIE zegt dan ook: „Discontinuity exists rather than the continuity necessary to the easy accomplishment of the desired result”¹⁾. De Trumble-deflegmatoren, zooals deze bij de Coalinga-

¹⁾ LESLIE l.c. p. 232.

en Martinez-installaties gebruikt werden voor de herdestillatie der „tops” in de z.g.n. separatoren, waren ontegenzeggelijk veel beter dan de hierboven beschrevene. Ze zijn nog niet direct achter den dampafscheider ingeschakeld, maar bevinden zich als opzet bovenop de separatoren, aldus bewijzend, dat men met de fractionnatie in die separatoren niet tevreden was. Daar met twee separatoren gewerkt werd en iedere separator twee dampkamers bevatte, waren vier der hieronder beschreven deflegmatoren noodig.

In de cilindervormige deflegmatoren, 75 cm in diameter en 2,1 m hoog, bevinden zich horizontale platen, afwisselend groote en kleine. Bij de groote, die tot aan den cylinderwand reiken, is een gat in het midden; de kleine, die niet tot den wand reiken, hebben alleen kleine openingen. De dampen worden aldus tot een zigzag strooming gedwongen. Alle platen zijn voorzien van een aantal kleine gaatjes van 6,3 mm diameter, waar doorheen de gecondenseerde vloeistof naar beneden druppelt. Boven in den deflegmator is een koelinstallatie, die voor de noodige terugvloeiing zorgt. Bij de 1^e Martinez-installatie werd één dezer deflegmatoren direct achter den hoofddampafscheider gezet.

Men moest vooraf een gasolie-fractie trachten te verwijderen. Kwam n.l. deze gasolie-fractie in de separatoren, dan was het onmogelijk, zelfs met voldoende stoom, het s.g. van het destillatie-residu omhoog te brengen. Het direct inschakelen van een deflegmator bracht uitkomst. Tegelijk werd hiermede een stap tot verdere ontwikkeling der Trumble-installaties gedaan.

Het is de eerste poging om herdestillatie te vermijden en direct goede producten te verkrijgen.

Toch werden bij deze 1^e Martinez-installatie als opzet op de separatoren nog vier verdere deflegmatoren van kleiner type gebruikt. Eerst bij de 2^e Martinez-installatie bracht men het systeem van gefractionneerd condenseeren tot ontwikkeling. De separatoren zijn ook bij deze installatie nog niet geheel vervallen.

De inrichting heeft een dampafscheider en 6 deflegmatoren van $1,8 \times 4,8$ m. De dampen komen onder in de deflegmatoren, stijgen hierin naar boven en worden na het verlaten onder in de volgende gebracht. Aan den top van den zesden deflegmator ontwijkt een benzinedamp. Het product uit deflegmator no. 1 gaat na koeling naar de gasolietank. Deflegmator no. 2 schijnt kerosine te leveren, die niet aan alle eischen voldoet. Deze fractie wordt daarom in

een separator aan herdestillatie onderworpen. Als destillaat vloeit een kerosine af, als residu blijft gasolie achter. Ook deflegmator no. 3 levert kerosine. Het product van deflegmator no. 4 wordt in een separator (no. 2) aan herdestillatie onderworpen. Het residu bij deze destillatie wordt met de ruwe olie gemengd en weer aan verhitting onderworpen. De gecondenseerde dampen van den separator no. 2 leveren een „engine distillate”¹⁾ met ca. 90° en 185° C als kookgrenzen. Ook deflegmator no. 5 levert „engine distillate”. Het product van deflegmator no. 6 wordt aan herdestillatie onderworpen. Het destillaat is dan een „high grade engine distillate”, terwijl het residu gewoon „engine distillate” is.

Bij het geven van kritiek mag men niet vergeten, dat de Trumble-installaties meestal reeds 15 jaar oud zijn. Al stelt men aan een hedendaagsche installatie hogere eischen, een feit blijft, dat de inrichting, zooals ze toen gebruikt werd, een mooi stuk pionierswerk was.

DE INSTALLATIE VAN DR. LEDERER DER ATLANTIC GULF CORPORATION TE TECOMATI (MEXICO).²⁾

Ook deze is een „topping”-installatie. Gedestilleerd wordt eenlichte Mexicaansche olie (soortelijk gewicht ca. 0,927). De normale capaciteit van deze, uit vier eenheden bestaande, inrichting bedraagt 1920 m³ per dag. De installatie bestaat uit vier z.g.n. Foster-olie-verhitters. (Power Speciality Cy. New-York).

De bouw en werking van een dergelijk type oven bespreek ik nog uitvoerig. Iedere oven bevat 345 m pijp met een diameter van 10 cm en een totaal verwarmend oppervlak van 1300 m². Deze buizen bestaan uit 2 lagen. Een koud-getrokken naadlooze buis bevindt zich in een gegoten ijzeren „mouw”, zóó, dat een contact van metaal op metaal bestaat. Daar de buitenkant van de mouw gegolfd of geribd is, wordt hierdoor het verwarmend oppervlak per lengte-eenheid grooter, waardoor men de pijplengte kleiner kan

¹⁾ „Engine distillate” no. 1 is volgens BACON en HAMOR (The American Petroleum Industry N. York 1916 Bd. II p. 866) een in Californië gebruikte benaming voor een destillaat, dat helder, „waterwhite” is en een s.g. van 50° Bé (0,778) heeft. „Engine distillate” no. 2 is lichtgeel en heeft een s.g. van 45° Bé (0,800). De kookgrenzen van het hier bedoelde „engine distillate” zijn ca. 85° en 190° C, terwijl die van de als benzine opgegeven fracties ca. 45° en 160° C zijn.

²⁾ LESLIE, 1 c., p. 204.

nemen. De pijpen worden in gietstalen bogen uitgerold. Voor nadere details wordt verwezen naar pagina 95 e.v. van dit proefschrift.

De olie komt den verhitter binnen op een temperatuur van ca. 48° C. Van de snelheid der olie wordt gezegd, dat ze grooter is dan de kritische, de grootte ervan staat echter niet opgegeven. Bij berekening vindt men 0,7 m/sec, waaruit men kan afleiden, dat in het eerste gedeelte van den oven de kritische snelheid niet bereikt wordt. Om de olie door het buizenstelsel te persen, is een druk noodig van ruim drie atmosferen.

De olie wordt tot een temperatuur van 205° C verwarmd. De rookgassen worden afgekoeld van 927° tot 343° C. Voor de theoretische hoeveelheid warmte noodig om 15% af te destilleeren wordt opgegeven 81,2 kcal per kg olie.

Berekend wordt een stookolieverbruik van 257,8 kg per uur bij een capaciteit der verhittingsinstallatie van 18 500 kg per uur. Dit komt ongeveer overeen met 1,4 gew. % der hoeveelheid gedestilleerde olie.

LESLIE berekent den warmte-overgangscoefficiënt H in B.t.u. per sq.ft. per uur, per graad Fahr. verschil als volgt. Stel:

W = gewicht der olie, dat per uur verhit wordt; t_i' = begintemperatuur der olie; t_f' = eindtemperatuur der olie; t_i'' = begintemperatuur rookgas; t_f'' = eindtemperatuur rookgas; θ_i = temperatuurverschil tusschen de heete binnenkomende rookgassen en de heete wegvloeiende olie; θ_f = temperatuurverschil der koude binnenkomende olie en der koude uittredende rookgassen; θ_m = gemiddeld temperatuurverschil tusschen de warmte-afgeevende en de warmte-opnemende vloeistof; s_o = soortelijke warmte der olie; A = uitwendig verhittend oppervlak in sq.ft. Dan geldt:

$$\theta_m = \frac{\theta_i - \theta_f}{\log_e \frac{\theta_i}{\theta_f}} = \frac{(t_i'' - t_f') - (t_f'' - t_i')}{\log_e \frac{t_i'' - t_f'}{t_f'' - t_i'}} = \frac{(1700 - 400) - (650 - 118)}{\log_e \frac{1700 - 400}{650 - 118}} = \frac{768}{0,892} = 861$$

en

$$H = \frac{W s_o (t_f' - t_i')}{A \cdot \theta_m} = \frac{40700 \cdot 0,45 \cdot 282}{14\,000 \cdot 861} = 0,43 \text{ B.t.u./ft}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ \text{F.}$$

Men moet bij deze berekening evenwel bedenken, dat geen

rekening gehouden is met de warmte, die noodig is voor het verdampen der lichte bestanddeelen.

Wat de waarde van een dergelijk cijfer aangaat, veel zegt dit niet. Immers wat men bepaalt, is de gemiddelde waarde berekend over het geheele verhittend oppervlak. Al zal dit cijfer waarde hebben bij de berekening van het verwarmend oppervlak eener nieuwe installatie, het meest belangrijk is de waarde van H op die plaats, waar de temperatuur het hoogst is. Dit is echter een waarde, die men alleen berekenen kan, als men èn het temperatuurverloop der olie in de buis èn de temperatuur der rookgassen op verschillende plaatsen tusschen de buizen kent.

Voortgaande met de beschrijving der installatie valt op te merken, dat de olie vanuit den oven in een dampafscheider stroomt, die 3 m in diameter en 5 m hoog is. Hierin vloeit ze over horizontale platen naar den bodem, waar voor een constante vloeistofhoogte van 70 cm wordt gezorgd. De deflegmatoren bij deze installatie zijn rechthoekige kasten, opgebouwd uit 3 afdelingen voorzien van horizontale platen.

Bovenaan is een koelslang waar water door stroomt, terwijl op den bodem open stoomslangen liggen. De mate van condensatie wordt gecontroleerd door de hoeveelheid stoom en koelwater. Als producten worden opgevangen een benzine met een soortelijk gewicht van ca. 0,714—0,729 en met kookgrenzen van $54,4^{\circ}$ — $226,6^{\circ}$ C en een tweede destillaat met een soortelijk gewicht van 0,737—0,760 en met kookgrenzen van $65,5^{\circ}$ — 271° C.

Het toenemend aantal artikelen in de vakbladen der laatste jaren bewijst, dat de buizenoven zijn plaats onder de verschillende destillatie-apparaten weet uit te breiden. Het is moeilijk deze artikelen overzichtelijk te rangschikken. Iedere firma, die buizenovens bijbouwde of nieuwe construeerde, had haar eigen eischen en alle hadden een andere ruwe olie. De eene installatie wilde „toppen”, een tweede „skimmen” of zelfs nog een grooter percentage als destillaat verkrijgen. Legio waren de eischen en veel oplossingen werden ervoor gevonden. Daar een goede indeeling onder enkele gezichtspunten niet wel mogelijk is, leek mij het beste de „historische” ontwikkeling te vervolgen.

Wij hebben gezien, dat b.v. WADSWORTH er soms den nadruk op legde, dat luchtvoorwarming bij enkele ovens aan te bevelen zou zijn. Dikwijls was m. i. deze conclusie niet te rechtvaardigen. Geheel

verwerpen moet men evenwel het gebruik van verwarmde lucht niet, daar immers veel te veel afhangt van de ovenconstructie, of men dit systeem met vrucht zal kunnen toepassen.

Een der eerste installaties, welke overging tot het gebruik van een z.g.n. Lientz-oven, is de Panhandle Refining Cy. te Wichita Falls ¹⁾.

De Dubbs-oven, waarbij het bovenstaande systeem werd toegepast, was 9,75 m lang, 4,52 m breed en 4,65 m hoog. Door een muur in het midden was hij in twee deelen verdeeld. Het eene gedeelte, de verbrandingskamer ²⁾, was aan beide einden voorzien van een gas- en een oliebrander. De oliebranders werden gebruikt om de installatie op gang te brengen. Werd er gedurende het kraken voldoende gas ontwikkeld, dan werden de gasbranders aangestoken. Bij deze bestaande installatie nu was het volgens den bedrijfsleider niet mogelijk de olie op de juiste temperatuur te krijgen, òf omdat de oven te groot was, òf omdat er een fout in de constructie was. Hij zegt n.l.: „Men kon de verbrandingsgassen niet genoeg snelheid geven om ze tusschen de pijpen door te jagen . . . Om die snelheid te verkrijgen was een groote overmaat van lucht noodig (geforceerde trek); het gevolg was een veel te groot brandstofverbruik. Veel gassen gingen onverbrand den schoorsteen in. Een schoorsteen-gastemperatuur van 540° C of hooger was regel.”

Toen de installatie verbouwd was, zag zij er als volgt uit:

Alle luchtkleppen waren dichtgemetseld; in het rookgaskanaal werd een luchtvoorwarmer ingebouwd, waar alle verbrandingslucht doorheen werd gezogen. Door deze inrichting werd de temperatuur der lucht op 315° C gebracht. De branders zorgden zelf voor den goeden trek. Het resultaat van dezen ombouw was evenwel nog niet geheel voldoende. Nog altijd waren er onvoldoend-verbrande producten in de rookgassen. De volgende stap was het inbouwen van het circulatie-apparaat.

Een gedeelte der rookgassen werd onderuit de verhittingskamer weggezogen en achter in de eigenlijke verbrandingskamer terug-

¹⁾ Nat. Petr. News 17, p. 55 (18 Febr. 1925).

²⁾ Het gedeelte van een oven, waarin de brandstof ingevoerd wordt en waarin de verbranding plaats vindt, zal voortaan verbrandingskamer genoemd worden. Met verhittingskamer zal worden aangeduid de ruimte, waarin de warmte der rookgassen op de buizen wordt overgedragen. De benaming sluit niet uit, dat, zooals bij sommige ovenconstructies geschiedt, eenige buizen in de verbrandingskamer kunnen liggen.

gebracht, zoogenaamd om de verbranding te voltooiën. Dit terugzuigen heeft plaats met een ventilator, die gedreven wordt door een kleine stoomturbine. Deze ventilator, die 1800 toeren per minuut maakt, en waarvan de as in kogelblokken loopt, heeft met water gekoelde asblokken. Het zal niet verwonderen, dat bij een dergelijke ovenconstructie één stel branders vervallen moest, daar plaats gemaakt moest worden voor den ventilator enz.

Na deze verbouwing was de temperatuur van de schoorsteen-gassen van 540° C gedaald tot 232° C. Waren vroeger 7,6 vaten stookolie noodig per 100 vaten eener charge, nu werd dit beperkt tot 1,6. Vermelding wordt ook gemaakt van een pomp voor heete olie. Vroeger moest de olie, die als flegma zich onder in den deflegmator verzamelde, zich door eigen kracht (zwaartekracht) een weg banen naar de leiding, waardoor de koude olie naar de buizen gepompt werd. Deze terugvoer nu ging langzaam en onzeker, zoodat men er reeds lang over dacht een pomp in deze leiding te schakelen. De vraag was echter, welke pomp de hooge temperaturen der olie verdragen kon. De Menge Pump and Machine Cy. (San Francisco) kwam met een als volgt gebouwden pomp voor den dag.

Een dubbel werkende zuigerstoompomp werd zoo gebouwd, dat kleppen en pomp 7,2 m van elkaar lagen. De leidingen tusschen pomp en kleppen waren gevuld met koude olie; met deze zelfde hoeveelheid olie werkt de pomp voortdurend, ze nu eens inzuigende, dan weder uitstootende. Natuurlijk wordt na verloop van tijd de koude olie door convectie heet, zoodat een inrichting bestaat om koude olie in te laten.

Zooals men uit de beschrijving der eerste Californische topping-installaties kan zien, hebben deze zich, nadat ze eenige malen verbouwd waren, ontwikkeld tot een inrichting bestaande uit een verhitter, waarin pijpen van 75 tot 100 of 125 mm diameter lagen, een dampafscheider, warmtewisselaar en condensors.

Eenige zwakke pogingen werden gedaan om de „tops” door eenige herdestillatie met behulp van de warmte, verkregen uit een hoeveelheid heete stookolie, in verkoopbare benzine-fracties om te zetten.

TRUMBLE gaf daarvoor een der beste oplossingen. De tegenwoordige typen zien er dikwijls als volgt uit ¹⁾:

¹⁾ H. H. CANNON, TREND in California Oil Refining.; Oil and Gas J. 23, p. 65 (26 Februari 1925).

De verhitting geschiedt b.v. in twee in serie geschakelde buizenovens. Dit brengt met zich mede het gebruik van twee dampafscidders. Door warmtewisseling wordt de ruwe olie, door de warmte van het heete stookolie-residu, tot op ongeveer 93° C verhit.

In den eersten buizenoven wordt deze temperatuur tot b.v. 205° C verhoogd. Het verhitte damp- en vloeistofmengsel wordt dan in den eersten dampafscheider uitgestort, waarin een gedeelte der dampen zich afscheidt. Achter dezen dampafscheider staan b.v. drie deflegmatoren, waarin uit de dampen afgescheiden producten met een soortelijk gewicht van 0,819—0,833 resp. 0,800—0,814 en 0,773—0,786 gecondenseerd worden. De dampen, die boven uit den laatsten deflegmator verdwijnen, worden gecondenseerd en leveren benzine met een soortelijk gewicht van 0,737—0,749. Het residu uit den eersten dampafscheider wordt door een tweeden verhitte gepompt, welke het op een temperatuur van 275° C verlaat. Het residu uit dezen laatsten dampafscheider loopt via de warmte-wisselaars naar de stookolietank.

De dampen uit dezen dampafscheider leveren in drie er achter staande deflegmatoren producten met een soortelijk gewicht van 0,819—0,828 resp. 0,838—0,859 en 0,859—0,892, terwijl uit den laatsten deflegmator een damp ontwijkt, die na koeling een gasoline oplevert met een soortelijk gewicht van 0,761—0,778.

De bouw der deflegmatoren was eenvoudig. In een gevulde kolonne kon door het inblazen van stoom en door het regelen van de hoeveelheid koelwater in den, boven op de kolonne staanden, terugvloeikoeler, een groote variatie in de eigenschappen der fracties worden gebracht.

Toen de deflegmatoren pas in Californië in gebruik kwamen, was het geen zeldzaamheid twee opeenvolgende destillatieproducten te vinden, waarvan de kooklijnen zoo ver over elkaar lagen, dat in de hooger kokende fracties nog circa 50 % van de lager kokende aanwezig waren. Dit percentage is langzamerhand gedaald tot 20 en lager.

Het gebruik van aardewerk (chemical tile)¹⁾ als vulmateriaal in fractionatie-kolonne draagt er volgens CHITTENDEN toe bij, dat een betere scheiding der minst vluchtige deeltjes plaats vindt, en

¹⁾ J. B. CHITTENDEN, Fractionation and tower design. Oil and Gas, J. 23, p. 86 (26 Feb. 1925).

Tower equipment with pipe stills. Oil and Gas, J. 23, p. 117 (19 Mrt. 1925).

wel door de mindere beweging der dampen, wanneer ze in de kolonne naar boven stijgen. Men moet zich voorstellen, dat de dampen in een aantal spiraalvormige kanalen naar boven stijgen, waardoor de deeltjes een beweging krijgen, die ze naar den kanaalwand toeslingert, een beweging, waaraan de zwaardere vloeistofdruppeltjes het eerst gehoorzamen. Deze druppeltjes worden dan door het aardewerk opgenomen.

Bij de kapjeskolonne heeft de groote snelheid der dampen en de innige aanraking tusschen damp en vloeistof het meeslepen van vloeistof tengevolge. Hier heeft men nu die heftige beweging trachten te vermijden, waarbij het m. i. de vraag blijft, of nu ook het contact tusschen damp en vloeistof niet is achteruit gegaan.

Al is dus de werveling in een dergelijke kolonne geringer, toch moet men, om goede resultaten te verkrijgen, gebruik maken van een z.g.n. vloeistofafscheider. Wil men zulke torens bij de destillatie met buizenovens gebruiken, dan beveelt CHITTENDEN de volgende werkwijze aan.

De installatie is gedacht als z.g.n. „skimming plant”, d.w.z. benzine, nafta, lampolie, gasolie en stookolie zijn de producten, die men wenscht te verkrijgen. Er is overvloedig gebruik gemaakt van olienkoeling; dit is zelfs zoo ver doorgevoerd, dat in den buizenoven de olie slechts verhit wordt van 260° — 340° C.

De ruwe olie, die op een temperatuur van 27° C de installatie binnenkomt, wordt in een Braun-warmtewisselaar (verhittend medium is de heete stookolie) tot 135° C verhit. Na het verlaten van dezen warmtewisselaar doet ze dienst als koelmedium in verschillende condensaat-warmtewisselaars. Door de warmte van de verschillende condensaten, o. a. gasolie, wordt ze tot 225° C gebracht en dan in een dampafscheider gestort. In dezen dampafscheider wordt een benzinefractie als damp gewonnen, terwijl het residu op een temperatuur van 215° C wordt weggepompt en zijn weg door twee damp-warmtewisselaars naar den buizenoven vervolgt. In dezen wordt ze van 260° C tot 340° C verwarmd. In den daaraan verbonden dampafscheider slaat een stookoliefractie neer, die de kolonne op een temperatuur van 330° C verlaat.

De eerste kolonne levert een (N.P.C.S.) gasolie, de tweede kolonne levert een lichte gasolie, waaruit in een neveninstallatie, onder gebruikmaking van de warmte van het stookolieresidu, een z.g.n. „stove distillate” bereid kan worden. Het residu bij deze herdestillatie

van de lichte gasolie vloeit dan in het reservoir van de N.P.C.S. gasolie. De derde kolonne levert een kerosine, terwijl de daarachter geschakelde oliekoeler een nafta produceert.

Het opvallende aan deze installatie is het gebruik maken van de vele olie-warmtewisselaars en van de als „vapor exchangers” — damp-warmtewisselaars, — aangeduide vloeistofafscheiders.

Het zwakke punt in een dergelijke bouwwijze is wel, zooals ook CHITTENDEN zelf toegeeft, dat men slechts één oliesoort voldoende uit elkaar kan halen. Echter heeft, naar mijn meening, niet alleen de ruwe olie invloed, maar ook het percentage, dat men afdestilleert. Verschillen in het percentage destillaat maken voor een bepaalde fractie dikwijls een extra apparatuur noodig.

CHITTENDEN beweert bij de hier besproken werkwijze stoom te kunnen missen. Het is mogelijk, dat hij daartoe gedwongen is, als hij gebruik maakt van de boven beschreven vulling met poreus aardewerk. Bij een niet al te warme kolonne zou misschien een gedeelte der gecondenseerde stoom door het aardewerk geabsorbeerd worden en zodoende de fractionnatie in de war gestuurd worden. Dat het materiaal ook gunstig op de verwijdering van zwavelverbindingen zou werken, kan m. i. niet geheel als voordeel aangezien worden, immers, indien deze werking werkelijk plaats vindt, zal men toch wel op verstopping der gunstige werkende poriën van het aardewerk moeten rekenen. Achteruitgang van het fractionneerend vermogen zal het gevolg zijn, terwijl ook het schoonmaken van dergelijk goed opgeborgen materiaal tijd en geld zal kosten. Aan het afwezig zijn van stoom zijn ook weer voordeelen verbonden; immers koelers enz. kunnen veel kleiner geconstrueerd worden. Deze overwegingen gelden niet, als men een grooter percentage der olie zou willen afdestilleeren, daar, naar mijn meening, bij de destillatie der zwaardere fracties onder atmosferischen druk geen stoom kan gemist worden.

Van de oorspronkelijke Mid-Continent raffinaderijen zijn de z.g.n. „skimming plants” in den loop der jaren in de knel gekomen door de steeds stijgende prijs van de lichtere soorten ruwe olie ¹⁾. Gewend een lichte olie te verwerken op benzine en stookolie, moesten de bedrijfsleiders van deze raffinaderijen kiezen tusschen een veel

¹⁾ P. TRUESDELL, Nat. Petr. News, 17, p. 58 (25 Mrt. 1925).

benzine bevattende ruwe olie van hoogen prijs of een andere ruwe olie met lager benzine-gehalte en meer zware bestanddeelen. Vele van deze raffinadeurs hebben, behalve het bouwen van kraak-inrichtingen, niets gedaan om een goedkoopere ruwe olie te verwerken. In het algemeen was voor de verwerking van deze laatste kwaliteit de „skimming plant” ongeschikt. Wel hebben ze getracht betere en goedkoopere methoden voor de verwerking van lichte ruwe oliesoorten te vinden, doch hun installatie van den grond af ombouwen is meestal niet gebeurd, tenzij toevallige omstandigheden hiertoe aanleiding gaven.

Een dezer installaties, die extra gebouwd werd voor de verwerking van een zwaardere olie, is die der Pure Oil Comp. te Smith Bluff. Als ruwe olie wordt de z.g.n. „Mexia crude” gebruikt. Deze levert 17,2 % benzine met een kooktraject tusschen 86,7° en 216,6° C en met een soortelijk gewicht van 0,759. Er wordt nog 7,2 % benzine-residu verkregen, dat tusschen 205,6° en 310° C kookt en een soortelijk gewicht heeft van 0,796. Verder levert de olie op:

25 % kerosine-destillaat s.g.	0,810,		
30 % gasolie	„	„	0,844, ontvlammings temperatuur 80° C
19 % stookolie	„	„	0,948 (gesloten vat) 76,7° C

Het verlies bij de verwerking bedroeg 1,6%. Voor de gemiddelde „skimming”-installatie was dit geen aantrekkelijke ruwe olie. Toch weet de Pure Oil Comp. hieruit bij verdere verwerking, onder meer door kraken, 65—75% benzine te halen. Het principieele van deze installatie was de Foster verhittingsbatterij.

Drie buizenovens, ieder 800 m³ per 24 uur verwerkend, zorgen voor de destillatie der ruwe olie. De buizen zijn in twee parallel-slangen geschakeld, ieder opgebouwd uit 10 cm wijde pijpen. De olie heeft in dezen oven een weg af te leggen van 3200 m.

Er heerscht tegenstroom tusschen rookgassen en stroomende olie. De van 205° tot 454° C verhitte olie komt boven uit den oven en stroomt in een dampafscheider, waar 95% als damp wordt afgescheiden. De in den dampafscheider neerslaande 5% is stookolie, welke naar een voorraadreservoir gepompt wordt. In de achter den dampafscheider staande kolonne scheidt zich uit de dampen het gedeelte af, dat naderhand aan kraken onderworpen wordt.

De 1,5 × 6 m groote toren draagt een Sterling-condensor, welke

als terugvloeiakoeler voor de zware producten fungeert. Wat er onder uit dezen toren komt is een gasolie, die als te kraken materiaal gebruikt wordt. De dampen, welke de gasoliekolonne verlaten, komen dan in een tweede kolonne, waar de kerosine gecondenseerd wordt. Als koelmedium voor de koelers, die boven op deze kolonne staan, wordt lucht en ruwe olie gebruikt. Aan fractionatie der overblijvende benzine wordt niet gedaan, daar de benzine der Crosskraak-installatie tegelijk met deze verder verwerkt wordt. Deze installatie bewees den Mid-Continent raffinadeurs, dat de buizenoven zeer goed voor het „skimmen” van ruwe olie gebruikt kan worden. Maar het was en is dikwijls nog de meening dezer raffinadeurs, dat er in de buizen zooveel ontleding optreedt, dat men volgens dit systeem onmogelijk een olie rijk aan smeerolie kan verwerken. Om dit te toetsen, destilleerden de ingenieurs van de Pure Oil. Comp. in hun buizenovens de ruwe olie van het z.g.n. Powell-veld, een olie veel rijker aan smeerolie dan de reeds genoemde Mexia kwaliteit. Het resultaat was, dat ofschoon ontleding optrad, de olie bruikbaar was voor smeerolieproductie.

De installatie bevat waarschijnlijk het grootste aantal Cross-eenheden¹⁾, dat ooit in een raffinaderij gestaan heeft.

Toen in 1923 de eerste plannen gemaakt werden voor den bouw van deze installatie, had de eerste Cross-installatie zoo juist haar bestaansrecht bij de Indian Refining Comp. bewezen. Aan den bouw is heel aardig de ontwikkeling der Cross-installaties te zien.

De eerste inrichting bestond uit twee series in één oven geplaatste buizen en een gelaschte reactiekamer. De 28 buizen, in de bovenste verhittingkamer van den oven gelegen, deden dienst als voorwarmer. In deze, 6 m lange, buizen werd de olie verwarmd tot 205° C, op welke temperatuur ze de verhittingsslang binnentrad, een rij buizen, die in de verbrandingskamer van den oven lag. Deze buizenlaag was op de zelfde wijze gebouwd als de laag van den voorwarmer. De olie werd erin verwarmd tot 454° C. De reactiekamer was bij de installatie der Indian Ref. Comp., zooals reeds gezegd werd, een gelaschte cylinder uit staal, 9 m lang en met een wand van 7,5 cm dikte; ze werd onder een druk van 40—48 at gehouden. Hierin bleef het te kraken product ongeveer 15 min., waarna het bij deze installatie afgekoeld werd, totdat het gemakkelijk gepompt

¹⁾ Nat. Petr. News, 17, p. 69 (8 April 1925).

kon worden. Dit was natuurlijk een groot warmteverlies, want om de benzine af te destilleeren, moest men deze geheele massa weer op de vereischte temperatuur brengen. Door samenwerking van de ingenieurs van de Pure Oil Comp. en van WALTER en ROY CROSS ontstond een verbeterde fractionnatie, waarbij gebruik gemaakt werd van de eigen warmte van het gekraakte product.

Tegenwoordig zijn de reactiekamers naadlooze smeestalen buizen. Deze verandering in constructie werd noodig geacht, omdat bij de Indian Refining Comp. op een gegeven oogenblik de laschplaats openging, gelukkig zonder persoonlijke ongelukken te veroorzaken.

Bij de nieuwe installatie stroomt de olie vanuit de genoemde kamer in een ketel van $1,5 \times 9$ m, waarop een 6 m hooge kolonne geplaatst is met een diameter van 1,5 m. Deze inrichting staat onder normalen druk, daar achter de reactiekamer een kraan geplaatst is, die voor de regeling van den druk zorgt. In deze inrichting verdampt alles, behalve de hoogkokende koolwaterstoffen; deze worden als stookolie gebruikt. Van de in de kolonne opstijgende dampen worden de zware deelen gecondenseerd en opnieuw gekraakt; de benzine ontwijkt als damp. Boven in de kolonne bevindt zich een oliekoeler, die als voorwarmer voor de ruwe olie dient en die tevens de uitlaattemperatuur der benzinedampen controleert. Eigenaardig is het, wat men leest over de koolstofafzettingen in de reactiekamer. Iedere acht dagen moet de kraakinstallatie schoongemaakt worden, hetgeen van 8 tot 20 uur duurt. Daar zoowel gasolie als kerosine gekraakt wordt, is men geneigd het verschil van de afgezette koolstof in het verschil van de eigenschappen der te kraken grondstof te zoeken. Dit blijkt niet geheel op te gaan, want het karakter der afgezette kool verandert ook, al gebruikt men b.v. alleen kerosine als te kraken materiaal. Bij kerosine kan het gebeuren, dat men de reactiekamer bijna geheel gevuld vindt met een zachte en gemakkelijk te verwijderen kool. Bij een volgende periode kan het gebeuren, dat de bij het kraken van de zelfde kerosine ontstane kool een klein volume heeft, en ze zoo hard is en zoo aan den wand gebakken zit, dat het groote moeite kost ze los te krabben.

De poging der ingenieurs der Pure Oil Comp., om met een buizenoven bruikbare smeerolie te verkrijgen, was de eerste, zoover bekend. Toch had de mogelijkheid om met een buizenoven een ver-groote productie te krijgen te veel voor om niet geprobeerd te worden, zelfs door de raffinaderijen in West-Pennsylvania. In deze bedrijven

heerschte de opvatting, dat onder geen enkele omstandigheid ruwe olie uit Pennsylvania in buizenovens verwerkt kon worden. A. LACKMAN (Emery Manufacturing Comp.) bracht het probleem voor deze olie gedeeltelijk tot oplossing¹⁾. Belangwekkend is het na te gaan, met welk een voorzichtigheid werd te werk gegaan. LACKMAN heeft het niet aangedurfd of niet wenschelijk geacht, een groot percentage der ruwe olie in den buizenoven af te destilleeren, maar heeft gezorgd beneden de kraaktemperatuur te blijven. Hij had daartoe gebruik kunnen maken van een der besproken typen van destillatie, waarbij de olie b.v. tot „topping”-temperatuur verhit wordt, en in een dampafscheider de scheiding tusschen damp en vloeistof wordt verkregen. Het residu had dan in een continueketelbatterij verder verwerkt kunnen worden. Dit systeem is evenwel door LACKMAN niet gevolgd. De buizenoven, dien hij gebruikte, bestond uit een verbrandingskamer, voorzien van twee branders, en een daarachter gelegen verhittingskamer, waarin 72 buizen van 4,05 m lengte en 8,9 cm wijdte waren neergelegd. De werkwijze der installatie is niet continu. Een horizontale ketel wordt met 192 m³ ruwe olie gevuld. Een Viking-centrifugaalpomp zuigt de olie uit den ketel (2646 liter per min), drukt ze door den buizenoven en brengt ze in den ketel terug. De inhoud van den ketel gaat in ongeveer 1 uur en 12 min geheel door den buizenoven, wat op een snelheid van 7 m/sec in de buizen neerkomt²⁾. Door deze groote snelheid wordt volgens LACKMAN aanbranden der olie vermeden. Over de geheele lengte van den ketel is op eenige cm van den bodem een pijp aangebracht, aan den onderkant voorzien van gaatjes met een doorsnede van 9 mm. Door deze gaatjes stijgt de verwarmde olie naar boven, waarbij de oliemassa als waschvloeistof werkt. Na ongeveer drie uur circuleeren beginnen de eerste dampen te komen (bij 65° C—70° C). Als het destillaat een soortelijk gewicht heeft van 0,718—0,721, wordt een hoeveelheid stoom in den ketel geblazen, die gedurende het destillatieproces steeds grooter wordt genomen.

De gang van het proces is dus zoo, dat voor een langzame verwarming met herhaalde circulatie wordt zorg gedragen. De door de olie opstijgende damp wordt door een 30 cm wijde leiding naar een kolonne gevoerd. Deze bestaat uit twee boven elkaar gebouwde

¹⁾ Nat. Petr. News 17, p. 74 (27 Mei 1925).

²⁾ LACKMAN vermeldt 6 ft/sec. = 1,8m/sec.

lichamen, van elkaar gescheiden door een Southwestern-separator¹⁾ met luchtkoeling.

Ieder der twee geïsoleerde lichamen heeft een diameter van 1,07 m, is 1,8 m hoog en is voorzien van drie platen, waarop vulmateriaal is gestapeld. Onder in deze inrichting slaan de vloeistofdruppeltjes en de zware dampen neer. De fractionnatie in de kolonne wordt zoo uitgevoerd, dat uit den bovensten cylinder alleen lichte dampen ontsnappen, welke vervolgens worden gekoeld. Het in de kolonne neergeslagen product vloeit naar den ketel terug. Het eerste destillaat, dat men bij een dergelijke manier van werken opvangt, is een benzine met een soortelijk gewicht van 0,636—0,642.

Door het steeds warmer worden van de oliemassa wordt verder achtereenvolgens afgedestilleerd: lichte benzine, zware nafta en kerosine, waarbij de temperatuur tot ongeveer 230° C oploopt. Vervolgens wordt de destillatie alleen met stoom voortgezet, tot het destillaat een soortelijk gewicht heeft van 0,809. Het afdestilleeren van genoemde producten vordert 26 uur. Twee tot drie uur na het afzetten der branders wordt de olie, waarvan de temperatuur dan nog 220° C is, naar de ketelbatterij gepompt.

Hierin wordt dan gasolie, stookolie en paraffinedestillaat afgedestilleerd. Het residu wordt verwerkt op een cylinderolie met een ontvlammings temperatuur van 320°—345° C. Vergeleken met de oude continue keteldestillatie krijgt men de volgende resultaten:

Vroeger hadden 7 ketels, met een inhoud van 600 vaten, een maximale maandelijksche capaciteit van 34 000 vaten (5440 m³). Nu, na het in gebruik nemen van 2 buizenovens, is dit gestegen tot 45 à 48 000 vaten, waarbij dan nog maar een gedeelte der ketels noodig is om op cylinderolie af te destilleeren. Vroeger werd een benzine verkregen met een soortelijk gewicht van 0,730 en een beginkookpunt van 50° C, terwijl het eindkookpunt 247° C was; herdestillatie was dus noodzakelijk. De tegenwoordige benzinefractie heeft een soortgelijk gewicht van 0,720, een beginkookpunt van 44° C en een eindkookpunt van ongeveer 210° C.

Vroeger moest ook alle nafta en kerosine aan herdestillatie onderworpen worden. De nafta heeft nú de volgende eigenschappen: soortelijk gewicht 0,768, 126° C begin- en 230° C eindkookpunt.

Als eigenschappen voor lampolie staan opgegeven: soortelijk gewicht 0,798; 190° C begin- en 302° C eindkookpunt.

¹⁾ LESLIE l.c., p. 262.

Door deze betere fractionnatie vervalt een herdestillatie van 15 000 vaten per maand. Verdere voordeelen van het proces zijn:

- 1e. De benzine-opbrengst wordt met 6 % verhoogd.
- 2e. De tijd voor het afdestilleeren van een ketel olie wordt met 50—60 % verkort.
- 3e. De cylinderolie is beter dan die, welke volgens de oude methode werd bereid.

Indien LACKMAN gelijk heeft, kan alleen de voorzichtige verhitting in den buizenoven dit teweeggebracht hebben, daar immers later bij het afdestilleeren der zware fracties niets in het proces veranderd is.

Een eigenaardig gebruik van een Dubbs-installatie wordt beschreven in Nat. Petr. News Bd. 17, pag. 37 (28 Oct. 1925).

De Derby Oil Comp. had op haar terrein 4 Dubbs-eenheden van het oudere type staan ¹⁾, welke gebruikt werden voor het kraken van getopte olie (stookolie). Nu was gevonden, dat de Dubbs-installaties betere resultaten opleverden, als men geen stookolie, maar gasolie kraakte, waarbij men naar alle waarschijnlijkheid minder last had van het spoedig vol raken van de in dien tijd nog slechts 3 × 3 m metende reactiekamers. Daar bij deze nieuwe bedrijfswijze de destillatiebatterij voor de ruwe olie groote hoeveelheden gasolie moest leveren, waarop zij niet berekend was, werd een der Dubbs-eenheden in gebruik genomen, om, onder normalen druk werkend, gasolie te leveren. Deze Dubbs-eenheid leverde toen 70—75 % gasolie-destillaat met een soortelijk gewicht van 0,853—0,864, wanneer 256 m³ stookolie met een soortelijk gewicht van 0,897—0,909 per 24 uur verwerkt werden. Het destillatieresidu is verkoopbare stookolie. Zoals men begrijpen zal, dient de reactiekamer als dampafscheider, waarin zich ook bij deze methode van destilleeren een vrij groote hoeveelheid cokes verzamelt. Het nuttig effect der installaties werd verhoogd door het aanbrengen van Griscom-Russell-warmtewisselaars, die de warmte der dampen, welke uit den dampafscheider komen, overdragen op de binnenkomende ruwe olie.

Door deze methode van voorwarming gaat het te kraken materiaal op een temperatuur van 230° C den buizenoven in.

Het bij de destillatie ontstane gas wordt als brandstof gebruikt. Daar in de Dubbs-installaties een gedeelte der verbrandingsgassen

¹⁾ Ind. Eng. Chemistry 15, p. 580 (1923).

onverbrand of ten deele verbrand den schoorsteen inging, werd een circulatiesysteem toegepast, dat uitgewerkt was door de Combustion Equipment Company te Kansas City. Door dit systeem, dat eenigszins van dat van LIENTZ ¹⁾ afwijkt, wordt een brandstofbesparing van 40 % gegarandeerd. Uit de verbrandingsruimte van den Dubbs-oven gaan de rookgassen in de verhittingsruimte. Terwijl LIENTZ de branders aan het eene einde der verbrandingskamer geheel wegneemt en de rookgassen met een ventilator uit het schoorsteengaskanaal gedeeltelijk terug brengt in de verbrandingskamer, heeft de Combustion Equipment Company een andere methode toegepast. Rechthoekig op het rookgaskanaal wordt een ondergrondsche tunnel aangesloten, waarvan het einde boven den grond uitkomt en verbonden wordt met de zuigzijde van een ventilator. Deze ventilator blaast het gas in een kanaal, hetwelk over zijn geheele lengte verbonden is met den zijkant van de Dubbs-verbrandingskamer. Drie gewelfde openingen, voorzien van een schuif, bevinden zich in den scheidingsmuur tusschen de verbrandingskamer en dit kanaal. De temperatuur der rookgassen, welke de ventilator te verwerken krijgt, bedraagt 510° C. Stijgt om de een of andere reden deze temperatuur tot 650° C, dan smelt een veiligheid en valt een schuif dicht in het aanzuigkanaal van den ventilator, zoodat deze niet door de hooge temperatuur beschadigd kan worden.

De American Blower Company maakt dezen ventilator uit een chroomlegeering bestand tegen hooge temperaturen, z.g.n. Ascoloy.

Beschouwt men de capaciteit der installatie, dan blijkt, dat vroeger iedere Dubbs-eenheid 72 m³ olie per 24 uur kraakte ²⁾, terwijl ze, nadat de installatie van een warmtewisselaar, als boven beschreven, was voorzien, 99,2 m³ per 24 uur verwerkte. Wanneer ze als destillatie-apparaat onder normalen druk gebruikt werd, konden 256 m³ per 24 uur verwerkt worden.

Een andere methode om den buizenoven voor het „skimmen” te gebruiken werd toegepast door de ingenieurs der Marine Ref. Comp. te Vernon in Californië ³⁾.

¹⁾ p. 44.

²⁾ EGLOFF geeft op, dat deze Dubbs-eenheden 500 vaten = 80 m³ per 24 uur verwerken. Ind. Eng. Chem. 1923, p. 580 e.v.

³⁾ Oil and Gas Journal 24, p. 238 (18 Feb. 1926).

Men trachtte alle fracties uit slechts één kolonne af te tappen, een methode, waartoe verschillende raffinadeurs niet willen overgaan. De ruwe olie wordt, na zooveel mogelijk als koelmateriaal gebruikt te zijn, door de warmte van het stookolie-residu tot op 163° C verhit, waarna men ze ter afscheiding van dampen in een groote oude ketel laat vloeien, welke niet verwarmd wordt. Deze primaire dampafscheider dient om een benzine met een eindkookpunt van 190° C en water van het niet verdampte gedeelte te scheiden. Deze benzinefractie wordt niet gefractionneerd, maar ineens gekoeld. Ook allerlei bezinksel blijft in den eersten dampafscheider achter. Vanuit dezen dampafscheider komt de ruwe olie op een temperatuur van 138° C in den oven, welke ze op een temperatuur van 232°—260° C verlaat.

In een tweeden dampafscheider vindt de scheiding plaats tusschen het stookolie-residu en de verdampte fracties. Deze dampen worden door een 30,5 cm wijde dampleiding onder in een kapjeskolonne gebracht, geconstrueerd volgens de octrooien van J. A. en F. A. MILLIF.

Deze kolonne heeft een rechthoekige doorsnede van $1,2 \times 1,8$ m en is 12,6 m hoog. In ieder der zeven compartimenten bevinden zich 6 platen, ieder met 5 kapjes. Op elke plaat wordt automatisch een constant en regelbaar niveau gehouden; wat er van zoo'n plaat afvloeit, gaat door een leiding buiten de kolonne naar een lager gelegen plaat. Verder kan ieder compartiment op verschillende plaatsen besproeid worden, zoodat men door het inlaten van bepaalde producten de fractionnatie meer in de hand krijgt.

Ook zijn aanwezig stoomslangen, welke de benodigde stoom voor ieder compartiment leveren. In 1926 werd deze alleen in het eerste compartiment toegelaten. Verder zijn verwarmingsslangen aangebracht, zoodat men de in de kolonne staande vloeistof kan verwarmen, hetwelk echter in 1926 nooit noodig bleek. Als verwarmend medium wordt het heete residu uit den tweeden dampafscheider gebruikt. De acht fracties, welke de kolonne levert, worden tot vijf gecombineerd; de zesde fractie, die in de tabel voorkomt, wordt uit den eersten dampafscheider gewonnen.

De ruwe olie, waarvan uitgegaan was, had een soortelijk gewicht van 0,891—0,897 en bevatte 24,7 % benzine. Het overblijvende stookolie-residu had een soortelijk gewicht van 0,933 en een ontvlammings temperatuur van 82° C.

fractie	s.g.	begin kpt.	20 %	50 %	90 %	eind kpt.
1	0,846	205° C	(10 % afgedestilleerd bij 249° C)			
2	0,830	185 „	215° C	235° C	265° C	288° C
3	0,823	170 „	210 „	224 „	252 „	274 „
4	0,801	130 „	159 „	178 „	213 „	232 „
5	0,778	85 „	102 „	148 „	194 „	222 „
6	0,731	41 „				191 „

Critiek uitoefenen op de scherpte der scheiding heeft bij het weinige, dat over de installatie bekend is, geen zin. Blijkbaar was men met een aantal fracties, waarvan de kookgrenzen soms zeer dicht bij elkaar liggen, tevreden. Uit het artikel zelf blijkt, dat de kolonne noodeloos gecompliceerd was.

De Kanotex Refining Comp. te Arkansas, Kansas ¹⁾ gebruikt, evenals meerdere raffinaderijen, haar buizenoven-installaties voor het „skimmen” van „getopte” olie. Op het oogenblik kan 480 m³ per 24 uur „geskimd” worden, waardoor een hoeveelheid gasolie ontstaat, die nagenoeg door twee Jenkins kraak-installaties, ieder met een capaciteit van 160 m³, verwerkt wordt.

De „getopte” ruwe olie wordt door twee Griscom-Russell-warmte-wisselaars gepompt. Deze wisselaars doen bijna evenveel werk als de buizenoven naderhand en zijn dus een belangrijk onderdeel van de destillatie-eenheid. Het verwarmend medium is de damp, die uit de z.g.n. olievanger ontwijkt. Door deze warmte wordt de olie van 93° C tot 315° C voorgewarmd. Uit deze voorwarmers komt de olie in den buizenoven, welke ze op een temperatuur van 440° C verlaat. Deze buizenoven bevat een 1080 m lange en 10 cm wijde pijp, voorzien van gietstalen flenzen. Bij de laagste twee rijen zijn stoppen in de bogen geplaatst, zoodat men de buizen ter reiniging kan openen. Van den bouw van den oven is niets bekend. Uit de weinige gegevens kan men opmaken, dat men met een zeer eenvoudige constructie te doen heeft, die tegenstroom tusschen olie en rookgassen mogelijk maakt. Vermeld wordt, dat de lucht voor de verbranding tot 121° C voorgewarmd wordt. De uit den buizenoven

¹⁾ Oil and Gas Journal 25, p. 152 (9 Sept. 1926).

komende olie stort zich boven in een verticaal staanden dampafscheider, groot $2,25 \times 6$ m. De over de schermen van dezen dampafscheider stroomende vloeistof stroomt aan de onderzijde naar een tweeden dampafscheider, waar de afscheiding der dampen voortgezet wordt. Deze dampafscheider ligt horizontaal, heeft een diameter van 1,8 m en is 3 m lang.

Het residu gaat door een koeler en wordt naar een voorraad-reservoir gedrukt. Het is mogelijk deze warmte in een Griscom-Russell-warmtewisselaar te gebruiken voor herdestillatie.

De dampen van den eersten en tweeden dampafscheider gaan naar een vloeistofafscheider. Hetgeen in dezen afscheider neerslaat, loopt naar den tweeden dampafscheider terug. Vervolgens gaan de dampen door de boven reeds genoemde ruwe-olie-voorwarmers, waarin een groot gedeelte der gasolie neerslaat.

Vloeistof en damp gaan daarna door condensors. Een klein gedeelte permanente gassen blijft over en wordt naar een gasafscheider geleid; de vloeistof gaat via een pomp naar een voorraadtank.

De olie, die gedestilleerd wordt, is een stookolie met een soortelijk gewicht van 0,897—0,909. Van deze olie wordt 75 % afgedestilleerd, zoodat een stookolie-residu overblijft met een soortelijk gewicht van 0,946—0,966. Ongeveer 480 m^3 worden per 24 uur in den buizenoven afgedestilleerd. Onaangenaam doet bij de gegevens van deze installatie aan, dat cijfermateriaal over de gevormde producten ontbreekt.

Hetgeen ook opvalt, is de betrekkelijk hooge temperatuur der olie, als ze den oven verlaat. Het gevolg hiervan is een sterke ontleding, die in het hier beschreven geval, als men toch grondstof voor het kraken maakt, zelfs dikwijls gewenscht is, maar die naar mijn meening de oorzaak is, dat deze installatie geen op smeerolie te verwerken destillaten aflevert.

Een veel beter doorgevoerde constructie is die der Manhattan Oil Comp. te Kansas City¹⁾. De opgestelde buizenoven wordt niet alleen gebruikt om ruwe olie te „skimmen”, doch ook om uit stookolie nog zooveel mogelijk gasolie en soortgelijke destillaten te winnen. De destillatie in den buizenoven sluit zich soms nauw aan bij die in de aanwezige ketelbatterijen. Een dezer destillatiebatterijen is

¹⁾ Oil and Gas J. 25, p. 154 (11 Nov. 1926).

nu vervangen door een buizenoven. De ruwe olie wordt bij deze installatie eerst door twee damp-warmtewisselaars gepompt, waarbij ze door de dampen, die uit de later te bespreken destillatiekolonne komen, verwarmd worden.

Een gedeelte der ruwe olie kan echter ook door den deflegmator der kolonne gaan. Deze kolonne heeft een automatische temperatuurregeling, zoodat juist voldoende ruwe olie door den deflegmator stroomt om het eindkookpunt der uit de kolonne komende dampen te controleren.

De twee stroomen ruwe olie gaan vervolgens door drie warmtewisselaars, waar de warmte van het stookolie-residu de ruwe olie tot op ongeveer 163° C voorwarmt. Van hier stroomt ze in den eersten dampafscheider; dit is een oude ketel met een nuttigen inhoud van 96 m^3 , welke niet verwarmd wordt. Ongeveer 15% benzine wordt hier afgedestilleerd. Het „getopte” materiaal wordt dan door een oliepomp naar den buizenoven gedrukt. Deze bevat 120 buizen, ieder 10,5 m lang; hun diameter buitenwerks is 7,6 cm, terwijl de wanden 6,3 mm dik zijn. De buizen zijn met opzet zoo lang genomen om de pompweerstand zoo gering mogelijk te maken. Zooals reeds bij de vorige installaties vermeld werd, wordt een deel der verbrandingsgassen teruggevoerd, terwijl ook de verbrandingslucht voorgewarmd wordt.

In den buizenoven wordt het olie- en dampmengsel op 400° C gebracht, waarna het in een tweeden dampafscheider uitgestort wordt; deze meet $3 \times 6,6$ m. Hierin wordt alles op 15—20% na verdampt. Het residu wordt, na in de drie bovengenoemde warmtewisselaars zijn warmte aan de ruwe olie te hebben afgegeven, naar een voorraadtank gepompt.

Terwijl alle dampen vanuit den dampafscheider naar een kolonne gaan, zorgt de door koeling met ruwe olie in den deflegmator gevormde hoeveelheid „reflux”, dat alleen benzinedamp ontwijkt. Hetgeen in de kolonne neerslaat, noemt men gasolie, alhoewel het natuurlijk ook de kerosine-fractie bevat. Deze gasolie, die ongeveer 40% der ruwe olie bedraagt, vloeit naar een der twee hiervoor bestemde ketels, waar het lichte materiaal door destillatie verwijderd wordt. Nadat de kerosine en de z.g.n. „distillate” fractie afgedestilleerd zijn, is de overblijvende gasolie geschikt om gekraakt of verkocht te worden. Op het omslachtige van deze laatste destillatiemethode wordt nog nader ingegaan.

Wordt in den buizenoven stookolie gedestilleerd, dan stroomt deze door den damp-warmtewisselaar en den deflegmator, maar, daar er geen benzine in zit, niet door den eersten dampafscheider. Een kleine hoeveelheid benzine komt evenwel nog boven uit de destillatiekolonne, terwijl hetgeen in deze kolonne neerslaat, door den warmtewisselaar naar de voorraadtank stroomt.

De constructie van deze installatie is geïnspireerd door de eischen van den handel, terwijl men tevens bij het bouwen der nieuwe installatie zooveel mogelijk de oude apparatuur heeft willen gebruiken. Een groot gedeelte der producten moest afgeleverd worden als destillaat voor zoogenaamde „home burners”, kleine in de huishouding gebruikte branderinstallaties. Het toepassen van bovenstaande methode van destilleeren, maakte het voor deze firma mogelijk een groote verscheidenheid in haar producten te verkrijgen.

Daarom zal men zich bij de destillatie in den buizenoven met één kolonne vergenoegd hebben, en voor de eindafwerking de plooibare keteldestillatie gekozen hebben.

De Pure Oil Comp. heeft, behalve de reeds besprokene, nog een andere installatie vernieuwd, n.l. haar Muskogee-raffinaderij, waar op moderne continue wijze smeerolie wordt bereid. Zoover bekend is, was deze destijds de eenige in het Mid-Continent¹⁾. Dit continue bedrijf is echter alleen mogelijk door een zorgvuldige contrôle van de temperatuur en de hoeveelheid stoom in den laatsten ketel.

De batterij bestaat uit een buizenoven en zes ketels.

De buizenoven heeft een capaciteit van 800 m³ per 24 uur. Hij wordt echter alleen voor de destillatie van benzine en nafta gebruikt en destilleert als zoodanig evenveel als vroeger vier ketels.

De achter den oven staande kolonne is 25,5 m hoog en heeft een diameter van 3,6 m en was destijds wel een der grootste in die streek. In het bovengedeelte, bijna aan den top, is een, van koelsslangen voorziene, horizontale ketel ingebouwd. De ruwe olie stroomt door deze slangen en door de nog te bespreken damp-warmtewisselaars en wordt gedurende deze strooming tot 205° C verhit, op welke temperatuur ze den buizenoven binnenkomt. In den buizenoven wordt ze tot 270° C verhit.

Het boven in de kolonne uitstroomende damp- en vloeistofmengsel vloeit naar beneden over doorboorde en met kapjes

¹⁾ Oil and Gas Journal 25, p. 135 (11 Nov. 1926).

bezette platen. De, als resultaat van de fractionnatie, uit de kolonne ontwijkende benzinedamp passeert een damp-warmtewisselaar, waarin ze haar warmte aan de ruwe olie afgeeft. Het bij de destillatie verkregen residu wordt onder uit de kolonne naar den eersten der zes ketels gevoerd. Bij deze destillatie wordt kerosine als destillaat uit de eerste twee, gasolie uit den derden en een paraffine-houdend destillaat uit de drie volgende ketels gewonnen. In den laatsten ketel blijft door goede contrôle van het niveau, van de temperatuur (360° C) en van de hoeveelheid stoom, een residu achter, dat geschikt is voor de fabricatie van cylinderolie. De opgegeven 360° C geven een goeden indruk van de temperatuur, die men maximaal wil toelaten, wanneer een goed bruikbare cylinderolie bereid moet worden.

Gelukt het met den buizenoven bij bijna even hooge temperaturen gelijke producten te verkrijgen, dan staat aan zijn gebruik bij het maken van zeer zware smeerolie niets in den weg. Voorloopig bewijst de buizenoven nog altijd zijn grootste diensten bij het kraken en bij die destillatiesystemen, die grondstof voor de kraakindustrie (meestal gasolie) afleveren. Deze installaties worden van steeds grootere afmetingen.

Twee van dergelijke reusachtige installaties staan b.v. in de Ponca-City-raffinaderij der Marland Refining Company¹⁾.

Beide installaties verwerken samen dagelijks 2400 m³. De opbrengst is 30,4% gasoline, 7% kerosine, 11,1% gasolie en 50% residu.

Eén dezer installaties heeft één groote kolonne, 23,4 m hoog en 3,3 m in diameter. Uit deze kolonne worden op verschillende hoogte de fracties afgevoerd.

Van een sterk afwijkend type buizenoven wordt nog gebruik gemaakt bij het Jenkins-proces²⁾. De eigenlijke kraak- en destillatieketel lijkt het meest op een in de stoomproductie gebruikelijke waterpijpketel. De ketel is 1,8 m in diameter en 10,5 m hoog. Een pijp met een diameter van 0,9 m loopt van beide einden van den ketel naar beneden. Deze twee pijpen eindigen in twee kleine ketels, z.g.n. oliekasten, die 4,5 m lang zijn en een diameter hebben van 1,8 m. Hun lengterichting staat loodrecht op die van den ketel. De boven beschreven ketels zijn met elkaar verbonden door 120, in 8

¹⁾ Oil and Gas J. 25, p. 140 (16 Dec. 1926).

²⁾ Nat. Petr. News 18, p. 66 (17 Nov. 1926).

lagen geplaatste, buizen. Iedere buis heeft een inwendigen diameter van 7,5 cm.

Op de plaats, waar de naadlooze stalen buizen in de oliekasten komen, zijn deze afgeplat, zoodat de buizen den ketelwand zooveel mogelijk onder een rechten hoek snijden. Een dergelijke constructie komt bij waterpijpketels, o. a. bij den ouden Yarrowketel¹⁾, voor.

Juist tegenover ieder der buiseinden bevindt zich in den tegenoverliggenden ketelwand een opening, welke met een deksel afgesloten kan worden. Dergelijke openingen zijn o. a. noodig, wanneer men een buis vernieuwen moet.

In de achterste verbindingspijp tusschen oliekast en destillatieketel is een schroef ingebouwd, welke voor de snelle circulatie der olie door de buizen zorg draagt; de schroef wordt door een boven op den ketel staanden 35 p.k. electromotor aangedreven. De verticale as van den propellor is door den wand van den bovensten grooten ketel heengevoerd, waarbij de hiervoor in den wand opgenomen pakkingbus dicht wordt gehouden door er continu een oliestroom onder druk doorheen te pompen. De hiervoor benodigde druk is iets hooger dan de werkdruk in den ketel.

Achter den destillatieketel staan een terugvloei kolonne en twee kapjeskolonnes. De terugvloei kolonne heeft een diameter van 1,5 m en is 9 m hoog. Twee sproeiërs, een bovenaan en een in het midden, zorgen voor de voeding der installatie met ruwe olie. De twee kapjeskolonnes zijn 1,8 m in diameter en 9 m hoog.

Verder heeft de installatie nog een zoogenaamde „reboiler”, een horizontale tank 1,5 × 2,4 m groot, en een bezinkingskast. Alle te kraken olie, behalve dan de te verwaarloozen hoeveelheid, welke door de pakkingbus van den propeller in den ketel stroomt, wordt via de terugvloei kolonne daarheen geleid. Deze koude ruwe olie slaat uit den opstijgenden damp de zware gedeelten neer en voert ze terug naar den ketel. De terugvloei kolonne wordt onder den vollen werkdruk van 8 at gehouden. De zoo voorgewarmde voedingsolie stroomt in den ketel juist boven den propellor. Door de werking van de schroef ontstaat voor aan den ketel een hydrostatische overdruk van 22,5—30 cm, waardoor de olie via de voorste verbindingspijp, voorste oliekast en verwarmingsbuisen weer naar achteren in het propellorkanaal stroomt. Deze schroef is zoo geconstrueerd, dat zij

¹⁾ Tegenwoordig wordt dit principe bij ketels meer en meer verlaten; zie ook SPALCKHAVER, Die Kesselbauarten, 2. Aufl. 1924, p. 195.

bij 435 omwentelingen per minuut 30 000 gallons olie per minuut verplaatst.

Aangezien 10 000 gallons in het systeem aanwezig zijn, circuleert de geheele lading drie maal per minuut. Dit komt overeen met een snelheid van 3—3,6 m/sec. De ontwijkende lichte dampen komen, na den terugvloeiakoeler gepasseerd te zijn, in de eerste kolonne. Tusschen den terugvloeiakoeler en de kolonne wordt echter eerst de druk teruggebracht tot 1 at. Wat in deze kolonne neerslaat, gaat naar den „reboiler”, en de daar afgedestilleerde dampen worden in de kolonne dicht bij den bodem teruggevoerd. De dampen, die kolonne no. 1 verlaten, stroomden door kolonne no. 2, waarin een „nafta” gecondenseerd wordt (104° C begin- en 232° C eindkookpunt). De dampen, die uit deze tweede kolonne ontwijken, worden gecondenseerd en vormen een benzine met een soortelijk gewicht van 0,724 en een begin- en eindkookpunt van 38° en 177° C.

Het residu van den „reboiler” is een z.g.n. „stove distillate”¹⁾, een destillaat met een beginkookpunt van 210° C.

Nieuw was het gebruik van kalk bij het kraken. Circa 225 gram kalk per vat (160 liter) der charge wordt toegevoegd, na eerst met wat gasolie aangemaakt te zijn. Opgegeven wordt, dat kalk het afzetten van de cokes tegengaat, dat ze zich met de in de olie aanwezige zwavel bindt, zwavelwaterstofvorming verhindert en gomvormende bestanddeelen polymeriseert.

Over het eerste feit is weinig bekend, zoodat dit geheel en al voor rekening van den auteur komt. Zwavelbinding²⁾ door middel van kalk was in de gasindustrie reeds bekend. Aangezien het dus waarschijnlijk is, dat er geen ontwijken van zwavelwaterstof plaats vindt en dus hierdoor geen corrosie optreedt, is dit een voordeel van het proces. In hoeverre kalk op de gomvormers inwerkt, is een open vraag, zoodat de verklaring, dat de benzine geen behandeling met zwavelzuur meer noodig heeft, met de noodige voorzichtigheid moet worden aangenomen.

De kalkproducten en de koolstof worden met de stookolie afgevoerd naar de afzetkast, waar ze bezinken; in den ketel en in de buizen is daar wegens de groote snelheid geen gelegenheid voor.

¹⁾ zie p. 47.

²⁾ Zie voor het tegengaan van corrosie EGLOFF en MORRELL: Corrosion in cracking equipment, Oil and Gas Journal, p. 140 (17 Feb. 1927), die ook spreekt over NaOH, NH₃OH en kalk.

Twee der beschreven Jenkins-eenheden verwerken op het oogenblik gemiddeld 2600 vaten gasolie per dag en produceeren daaruit ongeveer: 30% benzine, 10% geelkleurig destillaat, 49% grondstof voor hernieuwd kraken, 9% stookolie, terwijl 2% verlies optreedt. Dit verlies is laag, als men het met andere processen vergelijkt. Voor het Fleming-proces staat b.v. opgegeven 4,8% ¹⁾, voor het Dubbs-proces 7,7% ²⁾, terwijl nog opgemerkt moet worden, dat LESLIE voor het Jenkins-proces als gas en verliezen 3,8% ³⁾ opgeeft. Men bedenke echter, dat deze getallen niet volkomen te vergelijken zijn, omdat de benzine-opbrengst in al deze gevallen niet de zelfde en de aard van de grondstoffen onbekend is.

Natuurlijk is bij een dergelijke eenvoudige verhittings-installatie een brandstofbesparing zeer veel waard. De oven is bij deze installatie voorzien van het zoogenaamde Lientz-circulatiesysteem ⁴⁾ en van een luchtvoorwarmer. Bij deze wijze van uitvoeren wordt een opvallend hoog percentage n.l. 80% der rookgassen teruggezogen naar de verbrandingskamer. De luchtvoorwarmer verhit de lucht tot 260° C, terwijl de schoorsteengastemperatuur varieert van 150°—325° C.

De temperatuurcontrole heeft de bijzondere aandacht der bedrijfsleiders. Dit blijkt o.a. uit het aantal plaatsen waar de temperatuur gemeten wordt, b.v. boven en beneden de buizen, in den ketel boven en beneden in de terugvloei kolonne, in den top der kolonnes en in den „reboiler”.

Naar mijn meening is een groot bezwaar, dat tegen de methode van verhitten zooals boven beschreven, ingebracht kan worden, dat ze waarschijnlijk niet zeer economisch geweest zal zijn. Het Lientz-systeem heeft daarin natuurlijk verbetering gebracht, daar slechts een brandstofverbruik van 2½% wordt opgegeven. De gunstige resultaten dezer installatie zijn m. i. zeker te danken aan de nauwkeurige temperatuur- en verbrandingscontrole. Werkend met Oklahoma-gasolie als voeding liep de tweede installatie b.v. 26 dagen voor ze gereinigd moest worden, wat gunstig afsteekt bij den bedrijfstijd der Cross-installatie.

Ook de Panhandle Refining Company publiceerde gegevens over

¹⁾ LESLIE: Motor fuels New-York 1923, p. 373.

²⁾ LESLIE: Motor fuels New-York 1923, p. 380.

³⁾ LESLIE: Motor fuels New-York 1923, p. 387.

⁴⁾ p. 88.

het gebruik van een buizenoven met een capaciteit van 400 m³ per 24 uur, welke diende voor het „reduceeren” van „getopte” olie¹⁾. De bij deze bewerking verkregen gasolie wordt gebruikt als materiaal voor de Dubbs-kraakinstallatie. Bij deze installatie, die door M. W. KELLOGG en Co. is gebouwd, wordt zoowel stralende als voelbare warmte benut.

Reeds de Power Speciality Comp. bouwde in het dak van de verbrandingskamer²⁾ pijpen in, welke een deel vormden van de verhittings slang. Hierbij werd dus afgeweken van de constructie, waarbij de verhittingsbuizen in de verbrandingsruimte zijn ingebouwd; dit werd natuurlijk gedaan om overmatige verhitting te verhinderen.

Daar tegenwoordig vele installaties materiaal voor het kraken moeten leveren, is men blijkbaar niet meer zoo bang, dat in den daarvoor gebruikten buizenoven al een weinig ontleding optreedt. KELLOGG heeft daarom ook langs de wanden en het dak van de verbrandingskamer verhittingsbuizen gebouwd. Daardoor zijn ze nog niet aan zoo'n intensieve verhitting blootgesteld, als het geval is, wanneer ze geheel in de verbrandingskamer gelegd zijn.

Verder heeft men een eigenaardige bescherming aangebracht. Een stroom verbrandingsgassen, die door een ventilator uit de schoorsteengassen wordt teruggezogen, wordt vanaf den bodem der verbrandingspijpen naar boven geblazen. Dit gordijn moet den invloed der stralende warmte temperen. Tevens zal door het circuleeren der verbrandingsgassen de temperatuur dezer gassen lager worden. De hoeveelheid warmte, die door convectie op de in de verbrandingskamer liggende buizen overgedragen wordt, zal dus ook verminderen. De totale lengte van de in den oven aangebrachte 10 cm wijde buizen bedraagt 1586 m; ze zijn zoo geschakeld, dat de olie er in één stroom doorheen vloeit. De „getopte” olie, welke in den buizenoven moet gedestilleerd worden, treedt den oven op een temperatuur van 270° C binnen. Men kan de verhittingsbuis in drie deelen verdeelen, de voorwarmer, de buizen der verhittings slang, die langs wand en dak der verbrandingskamer gebouwd zijn, en de zoogenaamde „soaking coil”.

¹⁾ Nat. Petr. News 19, p. 23 (26 Jan. 1927). Oil and Gas J. 25, p. 32 (27 Jan. 1927). Onder reduceeren wordt het voorzichtig verdampen der laag kokende deelen verstaan.

²⁾ p. 93 e.v.

De voorwarmer bestaat uit 120 pijpen, ieder 6,6 m lang en ligt naast de verbrandingskamer. Daarboven ligt de „soaking” slang, bestaande uit 60 pijpen van 6,6 m lengte. De rest der buizen ligt in de verbrandingskamer. De lengten der pijpen zijn daar respectievelijk 7,8 m langs den langen, 2,7 m langs den korten wand en 8,4 m langs het dak. Daar de buizen 19 mm van den wand af liggen, wordt een zoo groot mogelijk deel van het stralend vermogen van den oven benut, zoodat ongeveer 70% van de geheele warmte in deze verbrandingskamer wordt opgenomen. In de laatste slang, door welke de olie stroomt, de reeds genoemde „soaking coil”, heeft het kraken plaats. Het brandstofverbruik bedraagt 2—2½% van de verwerkte hoeveelheid olie.

Om den weerstand in de buizen te overwinnen, is een pompdruk noodig van 15 atmosfeer, de uitlaatdruk is evenwel 12 at, zoodat de eerst opgegeven waarde geen zuivere indruk van de in de buizen te overwinnen weerstand geeft.

De binnenkomende olie stroomt eerst in tegenstroom met de rookgassen door de pijplagen van den voorwarmer, en komt daarna onderin de eigenlijke verbrandingskamer, waarin ze spiraalsgewijze naar boven stijgt. Ze treedt deze, langs de wanden liggende, pijplag binnen op een temperatuur van 330° C en op het oogenblik, dat zij de rij pijpen in het dak bereikt, is haar temperatuur 420°—427° C. Vanaf dit punt neemt haar temperatuur niet veel meer toe; als ze de laagste laag van de zoogenaamde „soaking” slang, die weer in de verhitingskamer ligt, passeert, stijgt de temperatuur van 443° tot 440° C.

De oven is voorzien van een luchtvoorwarmer, zoodat de verbrandingslucht op een temperatuur van 250° C binnenkomt. De rookgastemperatuur boven in de verhitingskamer bedraagt 620° C, terwijl de rookgassen afgekoeld worden tot een temperatuur van 238° C.

Wat mij bij de installatie opvalt, is, dat er geen groote reactiekamer is, waar zich gevormde koolstof kan afzetten. Uit den bouw moet men aannemen, dat de ontleding nog niet zoo ver ging, dat dit noodig was.

De vloeistof uit de „soaking” slang wordt midden in een 1,8 × 9,6 m grooten dampafscheider uitgestort. Hierin wordt een druk van $\frac{2}{3}$ atmosfeer onderhouden.

Het benedengedeelte is voorzien van 6 gietijzeren platen, het bovengedeelte is gevuld met spiraalvormig aardewerk. Hierdoor

ontstaat hoogstens een vergrooting van den weerstand overeenkomend met 7—8 cm kwik.

In dezen dampafscheider wordt ongeveer 77—78% damp ¹⁾ vrijgemaakt; het wegloopende residu wordt als stookolie verkocht. De damp, die den dampafscheider op een temperatuur van 393° C verlaat, gaat naar de eerste kolonne, welke 2,1 × 10,5 m groot is en voorzien is van 12 met kapjes bezette platen. Bovenop deze kolonne staat een terugvloeiakoeler, waardoorheen warme ruwe olie gepompt wordt. Deze inrichting dient om een constante temperatuur boven aan de kolonne te verzekeren. Wat in deze kolonne neerslaat, is een gasolie met een soortelijk gewicht van ongeveer 0,880 en een beginkookpunt van 270°—282° C.

Vervolgens komen de dampen in een tweeden toren, 1,8 × 14,1 m groot en voorzien van 16 platen. Hierin worden de kerosinedampen gecondenseerd, terwijl gasoline als damp ontwijkt. De kleur van de gasoline is evenwel niet goed, in welk opzicht ze volgens C. O. WILSON gelijkt op de benzine van de Cross-installatie.

De binnenkomende „getopte” olie heeft de volgende eigenschappen:

soortelijk gewicht 0,897

beginkookpunt 243° C

5%	260 „	50%	359° C
10 „	266 „	60 „	369 „
20 „	288 „	70 „	371 „
30 „	316 „	80 „	366 „
40 „	344 „	90 „	341 „

Het valt hierbij op, dat de maximum-temperatuur al bereikt wordt, als 70% zijn overgedestilleerd; de bij deze installatie optredende ontleding is wel heel duidelijk.

Een goed beeld van de in den buizenoven optredende ontleding krijgt men, als men de analyse van het, den oven verlatende, product beschouwt:

soortelijk gewicht 0,878

beginkookpunt 71° C

5%	197 „	50%	326° C
10 „	231 „	60 „	357 „
20 „	260 „	70 „	371 „
30 „	277 „	80 „	375 „
40 „	299 „	90 „	349 „

¹⁾ soms nog hooger, zie het voorbeeld op p. 68.

Dit product wordt in het bedrijf in de volgende fracties gesplitst, t. w. 10,3% benzine, 16,2% kerosine, 54,5% gasolie, 19% stookolie.

De stookolie, die onderuit den dampafscheider, die van 5 platen voorzien is, te voorschijn komt, heeft een temperatuur van ruim 370° C, een soortelijk gewicht van 0,972—0,985, bevat geen kooldeeltjes en heeft een beginkookpunt van ca. 290° C, terwijl 5% beneden 319° C overdestilleert. Ze kan zonder bezwaar met het Dubbs-residu gemengd worden.

Uit het dampmengsel, dat den dampafscheider op een temperatuur van 393° C verlaat, wordt in de volgende kolonne gasolie gecondenseerd. De temperatuur, die daartoe in den terugvloeiakoeler boven op de kolonne wordt gehandhaafd, bedraagt 207° C. De gasolie verlaat de kolonne op een temperatuur van ca. 245° C.

De gasolie had een soortelijk gewicht van 0,879 en een beginkookpunt van ca. 275° C, terwijl 90% bij 360° C overgingen.

De eigenschappen van het kerosine-distillaat, hetwelk uit kolonne 2 komt, zoowel als die van de benzine geven blijk van een vrij goed doorgevoerde scheiding tusschen beide producten. Hetzelfde geldt voor de scheiding tusschen gasolie en kerosine.

Eigenschappen kerosine-dest.

Eigenschappen benzine

soortelijk gewicht	0,828	soortelijk gewicht	0,761
beginkookpunt	215° C	beginkookpunt	40° C
5%	225 „	5%	60 „
10 „	228 „	10 „	85 „
20 „	231 „	20 „	109 „
30 „	234 „	30 „	128 „
40 „	237 „	40 „	147 „
50 „	239 „	50 „	165 „
60 „	241 „	60 „	181 „
70 „	245 „	70 „	193 „
80 „	249 „	80 „	204 „
90 „	256 „	90 „	215 „
eindkookpunt	271 „	eindkookpunt	224 „
residu	1%	residu	1%
verlies	1%	verlies	2%

Het resultaat over een maand, waarin b.v. 8971 m³ werd afgedestilleerd, was een opbrengst van 8,4% aan benzine, 13,6% aan

kerosine, 54,9% aan gasolie, 20,7% aan stookolie, terwijl het verlies 2,4% bedroeg.

Uit de gegevens blijkt duidelijk, hoe groot het percentage kraakproducten is; behalve de 8,4% benzine behoort daar ook nog ca. 70% der kerosinefractie bij. De cijfers stellen ons ook in staat de werking van den dampafscheider na te gaan.

De olie verlaat den oven op een temperatuur van 443° C, terwijl boven in den dampafscheider een temperatuur heerscht van 393° C. Afgezien van de constructie van den dampafscheider en de eventueel gebruikte hoeveelheid stoom, zijn deze twee temperaturen beslissend voor de samenstelling van damp en vloeistof. De stookolie bevat nog deelen, die beneden 400° C koken; 5% kookt n.l. beneden 319° C, terwijl het verdere verloop der destillatiekromme niet aangegeven is.

De den dampafscheider verlatende damp kan men niet geheel controleren. Ofschoon 80—90% beneden 375° C destilleert, kan men aan dat cijfer geen waarde hechten, daar men aan alle analyses ziet, dat de ontleding hier een rol begint te spelen. Immers bij geen enkele der Engler-destillaties stijgt de temperatuur merkbaar boven 375° C.

Uit de eigenschappen der destillaten mag men besluiten, dat de beschreven ovenconstructie alleen toelaatbaar is, wanneer kalking tijdens de destillatie geen bezwaar geacht wordt, of zelfs gewenscht wordt.

Niet alleen de hoogere temperatuur, doch ook het inbouwen der buizen in de verbrandingskamer zijn de oorzaken van deze ontleding. *Het is duidelijk, dat een dergelijke bouwwijze geen aanbeveling verdient, wanneer men den buizenoven geschikt wil maken voor de destillatie van smeerolie.*

De oplossing, die de Pure Oil Comp. voor dit vraagstuk gaf¹⁾, beantwoordt meer aan de eischen, die aan een moderne inrichting voor smeerolie-destillatie gesteld mag worden. Reeds is erop gewezen, n.l. bij de bespreking van de verbouwing eener andere installatie der Pure Oil Company, dat de olie van het Powell-veld bruikbare smeerolie-destillaten gaf.

Veel hangt af van de constructie der kolonnes. Als resultaat van een jarenlange ervaring zijn de ingenieurs van de Pure Oil Comp. er toe overgegaan, de dimensies van de kolonnes te standaardiseeren. Over het geheel genomen wordt in dit artikel meer de nadruk

¹⁾ Nat. Petr. News 19, p. 59 (16 Feb. 1927).

gelegd op goede kolonnes dan op een goede ovenbouw. Dit is echter niet zoo op te vatten, dat de ovenbouw over het hoofd gezien werd.

Er werd een Foster-buizenoven gebruikt, waarvan zal worden aangetoond, dat hij zorgvuldig geconstrueerd is. Neemt men de verhittingsinstallatie een oogenblik als volmaakt aan, dan is het natuurlijk, dat men vervolgens de volle aandacht aan de fractionnatie-inrichting zal besteden. Deze heeft men opgebouwd uit kolonnes van de volgende afmetingen. Ze zijn 21 m hoog en hebben een diameter van 2,55 m. Aangebouwd zijn twee T-vormige dwarstrommels met een diameter van 2,55 m en een lengte van 4,2 m. Een daarvan bevindt zich aan den bodem der kolonne en vormt daar voor de olie, die naar den bodem der kolonne terugvloeit, een reservoir met groot verdampingsoppervlak. In dezen trommel bevindt zich een verhittingsslang, waardoorheen warme olie gepompt kan worden. De temperatuur van dezen trommel is dus regelbaar.

De andere trommel bevindt zich 4,8 m van den top der kolonne en bevat een warmtewisselaar van het gewone type. Hierdoor wordt het mogelijk de temperatuur der dampen, die den toren verlaten, te controleren. De ruimte tusschen de twee trommels is opgevuld met platen van een bepaalde constructie. Er wordt op gewezen, dat de hoeveelheid vloeistof, die op de platen blijft liggen, grooter is dan in andere kolonnes van de zelfde grootte. Door deze grootere hoeveelheid is een nauwkeuriger temperatuurcontrôle mogelijk, daar een groote hoeveelheid vloeistof verdampt of gekoeld moet worden om een merkbare temperatuurverandering teweeg te brengen.

Bij de installatie te Smith Bluff (Texas) was het destillatieproces als volgt. De koude olie wordt eerst door terugvloeikoelers gepompt, die boven in de kolonnes geplaatst zijn; als de olie den laatsten koeler verlaat, heeft ze een temperatuur van 205° C. Dan gaat ze door den buizenoven (capaciteit 800 m^3 per 24 uur), waarin ze op destillatietemperatuur gebracht wordt. Na uitstorting in den dampafscheider wordt het niet verdampte gedeelte van den bodem weggepompt. De dampen verlaten den dampafscheider door een 40,6 cm wijde leiding en worden in de eerste kolonne geleid, waarin ze door het deflegmaat uit den top der kolonne worden gewasschen en gekoeld. Boven den terugvloeikoeler, in den separator, worden meesleepte vloeistofdruppeltjes neergeslagen; deze vloeien in de kolonne terug. De niet gecondenseerde dampen worden door een 33 cm wijde

leiding op een punt boven de bodemtank de tweede kolonne binnengeleid.

De gecondenseerde olie der eerste kolonne wordt door een buizenstelsel in de bodemtank der tweede kolonne gepompt. Door de hoeveelheid doorstroomende heete olie te controleren heeft men de temperatuur aan den voet der kolonne in de hand.

De hoogte der vloeistofspiegels in den dampafscheider en de kolonnes worden door overloopinrichtingen op peil gehouden. Wanneer ruwe olie gedestilleerd wordt, vloeit van den bodem van den dampafscheider stookolie, van de eerste kolonne grondstof voor kraken of paraffine-distillaat, van de tweede kolonne kerosine of licht kraakmateriaal, terwijl benzine den top van de tweede kolonne verlaat.

Nog meer plooibaar is de installatie te Marcus Hook. Iedere eenheid bestaat daar uit een buizenoven met een capaciteit van 800 m³ per 24 uur, een dampafscheider en drie kolonnes.

De figuur no. 2 geeft aan, hoe de olie door de installatie stroomt.

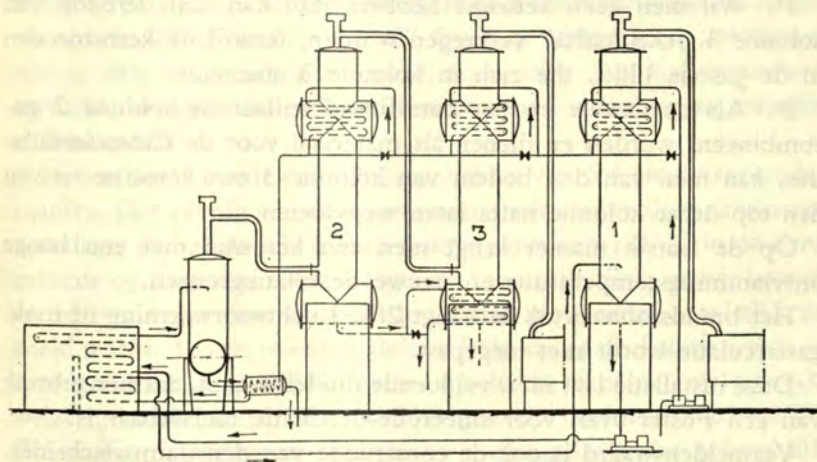


Fig. 2.

De verhittings slang bestaat uit twee deelen, de voorverhitter en de hoofdslang. De binnenkommende olie loopt door de terugvloei-coelers in den top der kolonnes, vandaar door een warmtewisselaar, waar het verwarmend medium de heete stookoliefractie is, naar den voorverhitter. De zoo voorgewarmde olie wordt uitgestort in kolonne 1 en ontdaan van de lichte dampen. Door de eindtemperatuur der

olie in den voorverhitter en die van den uitlaat boven in de kolonne te regelen, is het mogelijk alle benzine of slechts een gedeelte daarvan in deze kolonne te verdampen. De „getopte” olie wordt door de hoofdslang van den oven gepompt en dan door een sproeier in den dampafscheider gebracht. Het niet verdampte bestaat uit stookolie, ofschoon het mogelijk is het op „cylinder stock” te verwerken, als men met een olie gelijk aan die van het Powell-veld werkt¹⁾. De dampen van den dampafscheider worden naar kolonne 2 gevoerd. Deze kolonne levert als condensaat paraffine-destillaat, eventueel gemengd met gasolie; dit hangt af van de temperatuur van den terugvloeiakoeler dezer kolonne.

Wil men het paraffine-destillaat op smeerolie verwerken, dan moet dit onvermengd met gasolie gewonnen worden; deze slaat men dan neer in kolonne 3. Om kerosine, gasolie en paraffine-destillaat naast elkaar te verkrijgen, moet men de in de ruwe olie aanwezige benzine geheel in kolonne 1 afdestilleeren. De kerosine verlaat dan kolonne 3 als damp. Verdere mogelijkheden zijn b.v.:

1^e. Wil men geen kerosine hebben, dan kan van den top van kolonne 3 „U.S. nafta” verkregen worden, terwijl de kerosine dan in de gasolie blijft, die zich in kolonne 3 afscheidt.

2^e. Als de gasolie en het paraffine-destillaat in kolonne 2 gecombineerd worden en dienen als materiaal voor de Cross-installaties, kan men van den bodem van kolonne 3 een kerosine en van den top dezer kolonne nafta laten wegvloeien.

Op de laatste manier krijgt men een kerosine met een hooge ontvlammings temperatuur en nauwe destillatiegrenzen.

Het brandstofverbruik bedraagt 2%. Luchtvoorwarming of rookgascirculatie wordt niet toegepast.

Deze installatie laat m. i. voldoende duidelijk zien, dat het gebruik van een Foster-oven voor smeerolie-destillatie toelaatbaar is.

Vermeldenswaard is ook de constructie van den dampafscheider. Reeds dikwijls is er op gewezen, dat deze te klein werd gebouwd. Door het samenstellen van den dampafscheider uit een horizontalen en een verticalen ketel, heeft men hier het verdampend oppervlak trachten te vergrooten. Ook het gebruik van de warmte der condensaten in een volgende kolonne is een nieuwe en logische constructie. Men krijgt daardoor de fractionnatie beter in de hand.

¹⁾ zie p. 50.

Als laatste installatie willen wij het oog vestigen op de raffinaderij der Macmillan Refining Company te Isom (Texas), vooral omdat de destillatie daar aangepast is aan de eigenschappen der ruwe olie van het Panhandle-veld ¹⁾. De opinie van de ingenieurs was, dat goede fractionatie bij de Panhandle-olie de voorkeur verdiende boven chemische behandeling.

De fractionatie wordt zoo uitgevoerd, dat er tusschen het punt waarbij 90% overdestilleert en het eindkookpunt bij een Englerdestillatie slechts een interval van 14° C ligt. Verder ligt het beginkookpunt der kerosine nu juist boven het eindkookpunt der benzine. De verwerking der olie bood eigenaardige moeilijkheden, daar ze 2—2,5% zwavel bevatte en de aanwezigheid van H₂S tot corrosie aanleiding gaf. Bovendien was in de ruwe olie nog 2% zoutwater aanwezig.

De ruwe olie stroomt, na eerst met NaOH bedeed te zijn, door een warmtewisselaar. Van dezen vloeit ze via een bezinkingsketel door twee warmtewisselaars. Het verwarmend medium is heete stookolie of gasolie. In den eersten warmtewisselaar stijgt de temperatuur van 27° C tot 71°—82° C. Op deze temperatuur stroomt de olie in den bezinkingsketel, waar, tengevolge van de verminderde snelheid, het grootste gedeelte van het zoute water en het zwevend vuil neerslaat.

In den ketel wordt een maximum druk van 5,4 atmosfeer onderhouden. Het gevolg van de verwarming in de twee volgende warmtewisselaars is, dat de olie op een temperatuur van 121° C in de derde kolonne op ongeveer halve hoogte binnentreedt. Hier wordt benzine verdampt, welke daarna in een heetwater-condensor gedeeltelijk gekoeld wordt. In een tweeden kleinen hulp-dampafscheider wordt uit deze gedeeltelijk gekoelde fractie een lichte benzine vrij gemaakt, welke, gecondenseerd, een soortelijk gewicht heeft van 0,669—0,702. De vloeistof, welke in den kleinen dampafscheider achterblijft, druppelt in de groote kolonne terug.

De dampafscheiders bestaan uit cilindrische keteltjes, voorzien van een automatische temperatuurconstrôle.

De besproken derde kolonne is 5,1 m hoog en 1,2 m in diameter. Onderuit deze kolonne wordt voortdurend „getopte” olie op een temperatuur van 93°—121° C weggepompt en onder een druk van

¹⁾ Oil and Gas Journal 25, p. 140 (24 Maart 1927).

6,8 at (als 640 m³ per 24 uur gepompt worden) door den buizenoven gedrukt.

De oven is 3,9 m breed, 6,6 m lang en 4,8 m hoog. De verbrandingskamer zelf is 2,4 m hoog en in de andere overblijvende ruimte van 2,4 m ligt een buizensysteem van 720 m lengte en 10 cm wijde.

Als aanvullende verbrandingskamer is nog aangebouwd een z.g.n. „Dutch oven” ¹⁾ 66 cm hoog, 3 m breed en 3,6 m lang. De vlammen blijven alleen in de tunnel, welke gevormd wordt door den „Dutch oven”. Door het opleggen van platen op iedere laag pijpen wordt de door de rookgassen te volgen weg zoo lang mogelijk gemaakt. Om doorbranden van pijpen te voorkomen, wordt van een overmaat verbrandingslucht gebruik gemaakt. De eindtemperatuur der olie wordt op 235°—260° C gehouden. Van den oven stroomt de olie in de eerste kolonne, de zoogenaamde „stripper”, waar ze van gevormde dampen ontdaan wordt. Deze „stripper” is 6,3 m hoog, heeft een diameter van 1,2 m en heeft twee afdeelingen boven elkaar; tusschen de twee afdeelingen bevindt zich een zoogenaamde „gasoil reboiling section”, vanwaar zware deelen der gasolie naar een er naast gebouwde gasolie-dampafscheider van kleinere dimensie afvloeien.

De ruwe olie komt in de eerste kolonne binnen, boven in de onderste afdeeling. Stoom wordt ingeblazen en bij 232° C gaan alle dampen naar het bovenste deel der kolonne. Hetgeen hier condenseert, kan niet naar het onderste gedeelte der kolonne vloeien, maar verzamelt zich in den z.g.n. „gasoil reboiling section”. Deze hoeveelheid vloeistof, welke regelmatig naar de, naast de groote kolonne staande, kleinere afvloeit, wordt door de uit de onderste afdeeling opstijgende dampen verwarmd. In de kleinere kolonne wordt alle gasolie van de lichte deelen ontdaan, waarna de gasolie van onderen wegvloeit en door een warmtewisselaar stroomt, waar ze haar warmte aan de ruwe olie afgeeft. Ook in de kleine kolonne wordt stoom ingeblazen. Alle dampen, die de groote kolonne boven verlaten, passeeren een heetwater-condensor, waar ze gedeeltelijk gekoeld worden en neerslaan om dan in een kleinen hulp-dampafscheider te verdampen en van de niet gewenschte zware producten ontdaan te worden. Deze vloeien in de eerste kolonne terug, terwijl de resterende dampen onderin de tweede kolonne worden gevoerd. Hier heeft de laatste scheiding plaats tusschen lichte en zware

¹⁾ Zie p. 25.

producten. Wil men een benzine hebben met een soortelijk gewicht van 0,714—0,721 en een eindkookpunt van 190° C, dan vindt in deze kolonne de scheiding plaats tusschen deze benzine en een residu, dat behalve de kerosine ook nog hoogkokende benzine bevat.

Maakt men U.S. motorgasoline met een soortelijk gewicht van 0,737—0,745 en een eindkookpunt van 225° C, dan scheidt zich hier kerosine af, die geen benzinefracties bevat.

De te fractionneeren dampen komen de kolonne van onderen binnen. Kerosine wordt gecondenseerd en van den bodem der kolonne naar den kerosine-dampafscheider gebracht, waar nog aanwezige benzine wordt verdampt. Deze benzine wordt als damp in de derde kolonne gevoerd, waar ze tezamen met den damp van de voorverwarmde ruwe olie gefractionneerd wordt.

Behalve in de ruwe olie wordt ook in de benzine-dampleidingen van de tweede en de derde kolonne NaOH gespoten; ongeveer 272 kg NaOH wordt per charge van 640 m³ gebruikt.

Uit de opgegeven temperaturen blijkt, dat men getracht heeft de vorming van H₂S door kraken zoo veel mogelijk te vermijden door de temperatuur laag te houden en dientengevolge minder last te hebben van corrosie. Dit kon door gebruik te maken van stoom. Ongeveer 50% wordt afgedestilleerd. Het destillatie-residu is stookolie. Voor den tijd, die noodig is voor een vat ruwe olie om de geheele installatie te doorloopen, wordt 1½ uur opgegeven. Wat de constructie van den verhitter betreft, deze kan ontegenzeggelijk beter. Immers zegt de opmerking, dat een groote overmaat van lucht noodig is om de pijpen niet te laten doorbranden, reeds voldoende. Zuinig is de installatie dus niet.

Beschouwen we de snelheid der olie in de verschillende installaties, dan kan het dienstig zijn eraan te herinneren, dat BELL¹⁾ als minimum snelheid van de stroomende olie 3,8 ft/sec (ca. 1,1 m/sec) opgaf. Het zal blijken, dat verschillende snelheden hier beneden blijven. BELL legt deze snelheid ten grondslag aan zijn berekeningen over de capaciteit van buizenovens en komt dan tot de volgende getallen:

¹⁾ American Petroleum Refining. Constable, London 1923, p. 100.

Bij een 2 inch pijp behoort een capaciteit van	1200 vaten/24 uur ¹⁾ .
" " 3 " " " " " "	2700 " " "
" " 4 " " " " " "	5000 " " "
" " 6 " " " " " "	10500 " " "

Terwijl de capaciteit bepaald wordt door snelheid en doorsnede, wordt het percentage, dat men wil afdestilleeren, bepaald door het verhittend oppervlak. Hiervan geeft hij een grafiek, die ook in het handboek van CROSS²⁾ opgenomen is.

Neemt men als voorbeeld een te verwerken hoeveelheid van 5000 vat per 24 uur, waarvan men 50% wil afdestilleeren, dan zijn noodig 1,625 ft² per dag per vat; dus totaal 5000 × 1,625 ft².

Verder vindt men, als de diameter 4 inch gekozen wordt, een lengte van 6875 ft. Neemt men als uitwendige diameter 4,5 inch (welke maat men uit pijptabellen kan opzoeken), dan blijkt het oppervlak 8095 ft² te zijn, terwijl uit de grafiek voor het verhittend oppervlak 8125 ft² gevonden werd. Het gebruik dezer grafieken is alleen geoorloofd bij aanvaarding van de stroomsnelheid volgens BELL.

Hieronder volgt een opsomming van de berekende snelheden, waarmee in de besproken installaties de olie door de buizenovens stroomt:

Bell	1,47 m/sec ³⁾ ,	Martinez	1,18 m/sec ⁷⁾ ,
Trumble-Fellows	0,10 " " ⁴⁾ ,	Lederer	0,70 " " ⁸⁾ ,
Trumble-Vernon 2 ^e type	1,11 " " ⁵⁾ ,	Kanotex	0,70 " " ⁹⁾ ,
Coalinga	0,21 " " ⁶⁾ ,	Panhandle	0,60 " " ¹⁰⁾ ,
	Manhattan	1,76 m/sec ¹¹⁾ .	

Zoals men ziet, bevinden zich bij de opsomming eenige waarden,

¹⁾ Deze cijfers zijn niet volkomen in overeenstemming met die, welke men uit de opgegeven snelheid en buisdiameter berekenen kan. Als benadering zijn BELL's cijfers wel bruikbaar. Dit is dan ook gedaan, vooral omdat de door hem opgegeven grafieken hierop berusten.

²⁾ R. CROSS. Bulletin no. 17, Kansas City laboratory 1924, p. 272.

³⁾ zie p. 25 en WADSWORTH p. 28.

⁴⁾ zie p. 29 en WADSWORTH p. 91.

⁵⁾ zie p. 32 en WADSWORTH p. 103.

⁶⁾ zie p. 32 en WADSWORTH p. 111 en 128.

⁷⁾ zie p. 33 en WADSWORTH p. 153.

⁸⁾ zie p. 41.

⁹⁾ zie p. 57.

¹⁰⁾ zie p. 65.

¹¹⁾ zie p. 58.

welke bedenkelijk laag zijn. Hoewel de snelheidswaarden meestal nog beneden het door BELL opgegeven minimum liggen, bleken toch de Lederer-, Kanotex-, Panhandle- en Manhattan-installaties goed te voldoen.

Een andere kwestie, die onder de oogen gezien moet worden, is lastiger onder cijfers te brengen. Men zou deze opgave als volgt kunnen formuleeren: Hoe groot is het aantal calorieën, hetwelk per uur per oppervlakte-eenheid van de verwarmende buis kan worden overgebracht.

Men kan spreken van een warmte-overgangs- (a) of-doorgangs-coëfficiënt (k) en van een grootheid, bestaande uit deze a of k vermenigvuldigd met het temperatuurverschil tusschen wand en vloeistof in het eene, of tusschen de twee media in het andere geval. De laatste grootheid is in een bedrijf gemakkelijker te bepalen dan de eerst genoemde. Zoo vindt men b.v. vermeld, dat tegenwoordig destillatieketels gebruikt worden, waarbij per uur per ft^2 geprojecteerd oppervlak ¹⁾ 25 000—30 000 B.t.u. overgaan ²⁾. Dit komt overeen met 69400—83300 kcal/ m^2 . uur; bij de meeste is de overgang tusschen 8300—27700 kcal. Deze getallen worden voor de verschillende buizenovens als volgt:

Bell	11160	kcal/uur, uitwendig oppervlak,
Vernon	17700—19750 ³⁾	„ „ „ „ „
Coalinga	3566	„ „ „ „ „
Martinez	14790	„ „ „ „ „
Lederer	$\left\{ \begin{array}{l} 14790 \text{ }^4) \\ 1120 \text{ }^5) \\ 1028 \end{array} \right.$	„ „ „ „ „

Wil men in al deze getallen het aantal kcal/uur. m^2 geprojecteerd oppervlak berekenen, dan worden de waarden 3,14 maal zoo groot, behalve bij die installaties, waar Foster-verhittingsbuisen gebruikt

¹⁾ geprojecteerd oppervlak = lengte \times diameter.

²⁾ LESLIE, J. Inst. Petr. Technol. 13, p. 548 (1927); proeven van C. W. STRATFORD der Associated Petr. Co. gepubliceerd in Petroleum Development and Technology 1927, p. 430.

³⁾ Bij het aannemen van het inwendig oppervlak van 2050 ft^2 ; dit is eigenlijk niet juist.

⁴⁾ Hierbij is het inwendig oppervlak bij de berekening in beschouwing genomen; rekening is gehouden met de verdampingswarmte van het verdampte gedeelte der olie.

⁵⁾ Hierbij is er rekening mede gehouden, dat een gedeelte der olie verdampt.

werden (Lederer); daar zijn de verschillen ten gevolge van de geribde buizen natuurlijk veel grooter.

Aangezien van de nieuwe installaties onvoldoende gegevens bekend waren, zijn deze in het laatste overzicht weggelaten.

In het algemeen is er weinig eenheid in de hoeveelheden warmte, die overgedragen werden. Het laagste bedrag, 1120, wordt bereikt door de installatie van Dr. LEDERER. Men moet hier evenwel bedenken, dat men te maken heeft met de van ribben voorziene Foster-pijpen, waarvan alleen het uitwendige oppervlak opgegeven was.

Een ander punt, waarover BELL¹⁾ zich in zijn boek uitgelaten heeft, is de grootte van den dampafscheider. Een inhoud van 2,5 à 3 ft³ (0,07—0,08 m³) per vat verdampte olie per dag is volgens hem noodig.

Van dit cijfer gebruik makend, is voor een installatie, waarbij men van 5000 vaten per dag 50% afdestilleert, noodig $2,5 \cdot 5000 \cdot 0,5 = 6250 \text{ ft}^3 = 177 \text{ m}^3$.

Van eenige besproken installaties volgt hier de grootte der dampafscheiders per m³ verdampte olie per dag:

Bell	0,27 m ³ ,	Martinez	0,066 m ³ ,	Derby Dubbs	0,114 m ³ ,
Fuqua	0,278 ,,	Lederer	0,489 ,,	Kanotex	0,087 ,,
Vernon	0,132 ,,	Panhandle	0,078 ,,	Manhattan	0,121 ,,
Coalinga	0,107 ,,				

De eerst gebouwde installaties hebben in het algemeen de grootste dampafscheiders. Bij eenige nieuwere, waarbij een grooter percentage afgedestilleerd wordt, is de waarde, die BELL daarvoor in zijn boek opgeeft, ongeveer bereikt.

Werkend met een installatie als die van Dr. LEDERER zou men, als men een grooter percentage dan 15% afdestilleerde, tot zeer groote dampafscheiders komen. Waarschijnlijk kunnen de latere installaties met, naar verhouding kleinere, dampafscheiders werken, omdat deze beter geconstrueerd zijn. Men herinnere zich b.v., dat de oudere apparaten niet gevuld of slechts van enkele schermen voorzien waren, terwijl bij de nieuwere getracht wordt het scheidingsoppervlak tusschen vloeistof en damp zoo groot mogelijk te maken.

Bij de bespreking der voorgaande installaties is wel gebleken in

¹⁾ Bell. l.c., p. 100.

welke richting de destillatie in buizenovens zich heeft ontwikkeld; deze ontwikkeling is nog eenige jaren volgend op dat, waarin BORRMANN zijn nader te bespreken installatie in Duitschland bouwde, nagegaan.

Zoals te verwachten was, voldeden de laatste installaties beter dan de oudere, die ik het eerst behandelde, wat ook in overeenstemming is met hetgeen over de stroomsnelheid in die verschillende installaties bekend was.

De meer in detail besproken ovenconstructies, waarbij een verhitting der olie tot b.v. 440° C werd toegepast, geven den indruk, dat bij hun uitvoering meer op een snelle dan op een voorzichtigte warmte-overdracht was gelet. Toch mag, in het bijzonder bij een smeerolie-destillatie, zooals bij eenige besproken installaties duidelijk bleek, de voorzichtigheid niet uit het oog worden verloren.

Het verdient daarom aanbeveling, vóórdat de door BORRMANN ontworpen apparatuur zal worden besproken, nader den gunstigen vorm van den buizenoven bruikbaar voor smeerolie-destillatie te preciseeren.

C. BESPREKING DER THANS TOEGEPASTE METHODEN.

1. AMERIKAANSCH METHODE.

In het vorige hoofdstuk kwam duidelijk de toenemende beteekenis van den buizenoven in de hedendaagsche destillatie-inrichtingen aan het licht.

Een nadere beschouwing van dit nuttige onderdeel is zeker gewenscht, daar men in dit hoofdstuk de aan een buizenoven te stellen eischen, nauwkeuriger dan in het voorgaande hoofdstuk gedaan werd, kan omschrijven. Worden er immers bij den bouw van den oven fouten gemaakt, dan zullen deze zich in de minder goede hoedanigheid van de verhitte olie openbaren, iets waaraan een nog zoo zorgvuldig geconstrueerde fractionnatie-inrichting weinig zal kunnen verbeteren.

Treedt n.l. door een slechte warmte-overdracht oververhitting op, dan zal niet alleen de hoedanigheid, vooral van de hooger kokende producten, achteruitgaan, maar ook zullen ongewenschte bijproducten, zooals koolstof en permanente gassen, gaan optreden, waarvan het eerste product, met het oog op de afzettingen, het meest

gevreest is, daar het de toch al zoo slechte warmte-overdracht, door het vormen van een nieuwen weerstand tegen den warmtestroom, nog slechter maakt.

De opvatting, als zou de buizenoven geconstrueerd zijn om al die oververhittingsverschijnselen zooveel mogelijk te vermijden, vindt geen steun in de historische ontwikkeling der destillatie in buizenovens. Dit blijkt o. a. uit de eerste retorten-constructies, die voorzien moesten worden van leidingen om de ontstane gassen te verwijderen.

Juister is het m. i., dat de buizenoven zijn ontstaan dankt aan de productie van stookolie uit b.v. zware Californische olie. Het bleek toen, dat hij buitengewoon geschikt was groote hoeveelheden waterhoudende olie te „toppen”. Bovendien was het brandstofverbruik geringer dan bij de keteldestillatie.

De geschiedenis der ovenconstructies bewijst, dat de constructeurs er in het begin niet in slaagden een oven, die aan alle eischen voldeed, te construeeren. Gelukte het reeds direct groote hoeveelheden te „toppen”, de kwesties van het brandstofverbruik en de oververhitting waren niet zoo spoedig opgelost.

Hier vóór werd reeds het principe van de buizenoven-destillatie besproken, n.l. het verhitten van een zich in dunne laag voortbewegende olie. Deze overweging geeft echter absoluut nog niet de constructie in alle finesses aan.

Tot het verkrijgen van een goed gebouwden oven waren daarboven een groot aantal proeven noodig.

J. PRIMROSE wees er in dat opzicht op, dat het door toepassing van Foster-verhittingselementen mogelijk is de warmte-opname in de koudste buizen gunstiger te maken¹⁾.

Aan deze hoog opgevoerde nuttige warmte-absorptie gaat evenwel de eisch vooraf, de brandstof zoo volledig mogelijk te verbranden. De verbranding zal daarom het eerst besproken worden.

Hadden de oude „topping”-installaties dikwijls een te kleine verbrandingsruimte, tegenwoordig legt men den nadruk op de aanwezigheid van een verbrandingsruimte, waarin de brandstof geheel verbrandt, vóórdat de verbrandingsproducten in aanraking komen met het verwarmend oppervlak.

Wat de hoeveelheid lucht betreft, die men bij de brandstof toelaat, is men geneigd deze zoo klein mogelijk te maken; immers

¹⁾ Oil and Gas J. 24, p. 274 (8 Oct. 1924); zie ook p. 98 en 99 van dit proefschrift.

moet iedere overmaat van lucht verwarmd worden. Men zal dustrachten een goede menging van verbrandingslucht en brandstof te verkrijgen, om ieder zuurstofdeeltje aan de verbranding te laten deelnemen.

Omgekeerd kan bij de verbranding het toelaten van de juiste hoeveelheid verbrandingslucht de verbrandingstemperatuur zóó doen stijgen, dat het ovenmateriaal te veel gaat lijden. B. N. BROIDO ¹⁾ wijst er in dit opzicht op, dat bij stoomketels temperaturen van ca. 1100° C bij de verbrandingsgassen toelaatbaar zijn.

Bij de buizenovens mag men niet verder gaan dan 820°—985° C, welke temperatuur afhangt van de oliesoort, die door de buizen stroomt, van de af te destilleeren hoeveelheid en van het feit, of men kraken wil of niet. Men moet dus naar andere middelen dan een hooge temperatuur zoeken om een groot nuttig effect te verkrijgen.

Daar men bij buizenovens, wegens gevaar voor ontleding, iedere concentratie van warmte in een bepaald gedeelte der buizen vermijden wil, zal men voor een uniforme verdeling der verbrandingsgassen over de buizen trachten zorg te dragen. Ook BROIDO merkt op, zooals ik in het geschiedkundig overzicht deed, dat er een aantal buizenovens zijn, waarbij de vlam te dicht bij de pijpen komt.

Om een betere verdeling der verbrandingsgassen over de pijpen te verkrijgen, ziet men dikwijls het gebruik van meerdere kleine branders in plaats van een groote.

De grootte van de verbrandingskamer is een functie van vele variabelen, o. a. van de chemische samenstelling van de stookolie, van het type van den brander, van den vorm van de verbrandingskamer en van de middelen om lucht en brandstof met elkaar te mengen. Ook de hoeveelheid olie, die maximaal per uur verbrand moet worden, speelt hier natuurlijk een rol.

Wanneer stookolie verbrandt in branders met mechanische verstuiving, heeft deze een kleinere verbrandingsruimte noodig dan eenige andere brandstof.

HASLAM en RUSSELL ²⁾ geven op, dat men per ft³ verbrandingsruimte 1,75—2 pound stookolie per uur kan verbranden. Dit komt ongeveer overeen met 33 000—38 000 B.t.u./ft³. uur (291 500—335 700 kcal/m³. uur). Verbrandt men meer, dan krijgt men een lager nuttig effect of last met de bemetseling.

¹⁾ Nat. Petr. News 18, p. 78 (25 Aug. 1926).

²⁾ HASLAM en RUSSELL. Fuels and their combustion, New York 1926, p. 495.

Hieronder volgt een lijstje, waarin opgegeven staat het aantal B.t.u., dat per ft³ verbrandingsruimte per uur ontwikkeld wordt. Hoe grooter dit getal is, des te kleiner kan de verbrandingsruimte zijn.

Type oven	B.t.u./ft ³ .uur
Kool, met de hand gestookt	10 000
„ mechanisch „	30 000
Poederkool	13 000—46 000
Stookolie	35 000
„ (in de Cannon-oven)	250 000
Gas (Boncourtketel)	700 000

In de buizenovens zal men voor een groote verbrandingsruimte zorgen, juist omdat men de concentratie van warmte vermijden wil.

BROIDO ¹⁾ geeft als regel aan, dat 3—5 ft³ benodigd zijn om 1 Am. Gallon olie (22,4—37,4 dm³ per liter olie) per uur te verbranden.

Ook vindt men opgegeven, dat voor een uitwendig oppervlak van 100 ft² van de gladde buizen, waar de olie doorheen stroomt, 15—20 ft³ aan verbrandingsruimte noodig zijn. Dit komt overeen met 0,045—0,06 m³/m² oppervlak.

Neemt men als omrekeningsfactor een stookolie met een soortelijk gewicht van 0,900 (25,7° Bé), dan weegt iedere gallon 7,5 lbs, zoodat naast elkaar komen te staan:

HASLAM 1 ft³ voor iedere 1,75—2 pound olie.

BROIDO 3—5 „ „ „ 7,5 pound olie.

Al zijn in de verbrandingsruimte van een buizenoven hooge temperaturen niet gewenscht, toch moet de noodige aandacht aan de muurconstructie gegeven worden. In het algemeen is volgens BROIDO van een muur uit vuurvaste steen het bindmiddel tusschen de steenen het zwakste gedeelte. Een klei van ongeveer dezelfde samenstelling, als waaruit de steen gemaakt is, schijnt het materiaal te zijn, dat het meest voldoet. Gewezen kan worden op een bemetseling, die het eerst uitgevoerd werd bij het Schulze-hoog-vacuumdestillatie-proces ²⁾.

De Plibrico Jointless Firebrick Company zorgde voor de uit-

¹⁾ l. c. p. 78.

²⁾ Oil and Gas J. 23, p. 115 en 168 (26 Febr. 1925).

voering van de verbrandingskamer. Zooals de naam reeds aanduidt, heeft het bekleedend materiaal geen voegen, zoodat het bezwaar, dat o. a. BROIDO opperde, vervalt. Dit materiaal, een plastische klei, wordt tegen den wand aangebracht in een ca. 5—8 inch dikke laag¹⁾. Omdat het materiaal zich zoo goed aan alle vormen aanpast, vervallen dus ook alle kostbare steenen uit vuurvast materiaal van buitengewoon model. Bovendien werd ook het brandstofverbruik geringer, daar geen lucht door lekken (vroeger de voegen) op niet te controleeren plaatsen naar binnen kwam.

Het gebruik van voorgewarmde lucht is volgens vele raffinadeurs een nadeel, aangezien hooge temperaturen in de verbrandingskamer moeten worden vermeden.

Om dit bezwaar te ontzenuwen, publiceert BROIDO de volgende beschouwingen, welke we op den voet volgen.

Om het nuttig effect van een installatie te vergrooten, staan twee wegen open. Men kan het schoorsteenverlies verkleinen door b.v. een gedeelte der rookgassen in de verbrandingskamer terug te voeren. Ook kan men de temperatuur in de verbrandingskamer verhoogden, in welk geval men ervoor zorgen moet, dat, vóór de heete gassen de olie-voerende pijpen bereiken, hun temperatuur reeds lager geworden is door het afgeven van warmte aan b.v. waterpijpen. BROIDO licht dit met eenige voorbeelden toe. Zijn eerste veronderstelling is, dat men een buizenoven gebruikt voor het kraken van 2000 vaten olie per 24 uur. Aangenomen, dat het brandstofverbruik 5% bedraagt, wordt hiervoor berekend 100 vaten per dag, welk bedrag volgens zijn opgave met ongeveer 1350 pounds per uur overeenkomt.

Berekent men hieruit het soortelijk gewicht van de olie, die BROIDO voor de berekening aangenomen heeft, dan blijkt dit 20,2° Bé te zijn. Immers 100 vaten per 24 uur vertegenwoordigen een bedrag

van $\frac{100 \times 42}{24}$ gallons per uur, welke gelijk moeten zijn aan 1350

pounds olie; 1 gallon is dus $\frac{1350 \times 24}{4200} = 7,714$ pound, wat overeenkomt met een s.g. van 20,2° Bé (0,933).

Onder normale omstandigheden, gaat BROIDO verder, zal de temperatuur der verbrandingsgassen, die de pijpen omspoelen,

¹⁾ Nadere gegevens over den aard van het materiaal zijn niet bekend.

niet boven 815°C gelegen zijn. Om nu met een olie, die een verbrandingswarmte heeft van 18 000 B.t.u. per pound, verbrandingsgassen te verkrijgen van 815°C , aannemend, dat het nuttig effect in de verbrandingskamer 85% is, zijn ongeveer 45 pounds gassen per pound olie ¹⁾ noodig (ca. 200% overmaat van verbrandingslucht). Het resultaat is dan een nuttig effect ²⁾ voor de verhitting van 40—50%. Dit laag nuttig effect wordt veroorzaakt door de overmaat van lucht, die tot op 815°C verhit moet worden. Neemt men aan, dat de verbrandingsgassen met een temperatuur van 370°C de schoorsteen ingaan, dan gaat aldus ongeveer de helft der warmte verloren.

BROIDO gaat als volgt verder: Als 1350 pounds olie met een lucht-overmaat van 200% verbrand worden, resulteeren 61 000 pounds verbrandingsgassen met een temperatuur van 815°C . Neemt men aan, dat 35% van deze rookgassen op een temperatuur van 370°C in de verbrandingskamer teruggebracht kunnen worden, dan moet de aanvullende 65% verbrandingsgassen in de verbrandingskamer op een temperatuur van 1065°C verhit worden om alles weer op 815°C te brengen. Maar om 65% der gassen op 1065°C te brengen, zijn slechts 1080 pounds olie noodig. De besparing aan brandstof is dus $1350 - 1080 = 270$ pounds olie = 20%.

Nu is het volgens BROIDO een bekend feit, waarop ik nader zal terugkomen, dat in zeer vele gevallen de buizen, die het dichtst bij den muur van de verbrandingskamer liggen, het eerst doorbranden. Dit wordt geweten aan het feit, dat zowel warmte opgenomen wordt van de verbrandingsgassen als stralende warmte van de heete wanden.

Men zou m. i. deze buizen b.v. kunnen beschermen door een meer of minder groot gedeelte van de teruggevoerde rookgassen hierlangs te voeren.

Een andere oplossing, die BROIDO aan de hand doet, is de volgende. Men zou het nuttig effect van den buizenoven kunnen vergrooten, als men de stookolie met een kleiner overmaat van lucht kon verbranden. Dan ontstaan echter hoge gastemperaturen, die men verlaagd moet hebben, vóór de aanraking tusschen rookgassen en pijpen plaats vindt. Dit wil hij doen door eenige pijpen voor water-

¹⁾ Zie CROSS, Bull. 15. Kansas City Testing Laboratory 1919, p. 184.
Foster Oil Heaters. Bull. Power Spec. Cy. No. 241, p. 56 (1924).

²⁾ Eenige door mij berekende N.E. voor soortgelijke gevallen volgen later.

circulatie te gebruiken. De ontwikkelde stoom is altijd wel te gebruiken.

Hij berekent het voordeel van een dergelijke installatie als volgt:

Als 61 000 pounds rookgassen op een temperatuur van 1093°C moeten ontstaan, zijn daarvoor 1500 pounds olie noodig.

Als de waterpijpen de verbrandingsgassen tot 815°C afkoelen, is er een temperatuurverval van 815°C tot 370°C . Met een nuttig effect van den oven van 85% is het totale nuttig effect van olie en waterpijpen volgens BROIDO 72% in plaats van 50%, wanneer de gassen direct op een temperatuur van 815°C ontstonden.

Neemt men in de beschouwing op de brandstof, die anders in den stoomketel noodig was geweest om een aequivalente hoeveelheid stoom op te wekken, dan wordt het nuttig effect nog grooter.

Een toetsing van de door BROIDO genoemde waarden volgt hieronder.

We zullen in de volgende berekeningen een brandstof¹⁾ aannemen met een koolstofgehalte van 87%, een waterstofgehalte van 13% en een verbrandingswarmte van 19 440 B.t.u. per pound = 10 800 kcal per kg. Dit is een waarde, die vrijwel klopt met verschillende stookoliën. In werkelijkheid bevatten de verschillende oliesoorten nog wisselende hoeveelheden N, O, en S, maar deze zullen we eenvoudigheidshalve weglaten.

BROIDO laat zich alleen uit over de verbrandingswarmte van zijn brandstof; de samenstelling daarvan bespreekt hij niet.

In de verschillende handboeken zal men vinden, dat per kg brandstof 14—15 kg lucht noodig zijn. De contrôle van een dergelijke berekening is zeer eenvoudig. De lucht bestaat uit 23,15 gew.% zuurstof en 76,85 gew.% stikstof, wat een verhouding van 1 : 3,32 beteekent; 1 kg stookolie geeft bij verbranding $0,87 \times 3,67$ kg CO_2 en $0,13 \times 9$ kg waterdamp, waarvoor noodig zijn: $0,87 \times 2,67 + 0,13 \times 8$ kg zuurstof = $2,32 + 1,04 = 3,36$ kg O_2 of $3,36 \times 4,32$ kg lucht = 14,5 kg lucht.

Wil men verbrandingsgassen van een temperatuur van ca. 815°C verkrijgen, dan dient eerst te worden nagegaan, welke warmte de gassen hierbij zullen opnemen.

Men krijgt dus te maken met de gemiddelde soortelijke warmte tusschen 815°C en de gewone temperatuur.

¹⁾ W. H. BOOTH, Liquid Fuel 1914, p. 109.

Gemakshalve wordt als begintemperatuur aangenomen 0°C .
Berekening der warmtecapaciteit:

- 1e. $0,87 \times 3,67 \times 0,252 = 0,80$ kcal voor CO_2 .
 2e. $0,13 \times 9 \times 0,48 = 0,56$ „ „ H_2O .
 3e. $3,36 \times 3,32 \times 0,262 = 2,92$ „ „ stikstof.
 4e. $29 \times 0,254 = 7,37$ „ „ 200% overmaat van lucht.
 $0,80 \text{ kcal} + 0,56 \text{ kcal} + 2,92 \text{ kcal} + 7,37 \text{ kcal} = 11,65 \text{ kcal}$.

De vermenigvuldiging bij 4e. betreft de warmte opgenomen door de overmaat van lucht, voor welke overmaat BROIDO 200% aangaf.

De bereikte theoretische temperatuur wordt dan $\frac{10\ 800}{11,65} = 927^{\circ}\text{C}$.

Volgens deze berekening is dus een luchtvermaat van 200% niet voldoende om de door BROIDO opgegeven theoretische temperatuur van 815°C te bereiken.

De temperatuur van 1065°C , die BROIDO noodig dacht te hebben, als hij 35% der rookgassen kon terugbrengen in de verbrandingskamer, krijgt men ongeveer, wanneer men als volgt rekent:

$$35 \times C_{pA} \times 700 + 65 \times C_{pB} \times X = 100 \times C_{pC} \times 1500.$$

Stelt men al die soortelijke warmten C_{pA} , C_{pB} en C_{pC} aan elkaar gelijk, dan krijgt men de onbekende X uit de vergelijking $35 \times 700 + 65 \times X = 1500 \times 100$, dus $X = \frac{150\ 000 - 24\ 500}{65} = 1930^{\circ}\text{F} = 1055^{\circ}\text{C}$.

BROIDO wil dus 65% der rookgassen laten ontstaan op een temperatuur van 1065°C .

Geproduceerd moeten er dus worden $\frac{65}{100} \times 61000 = 39650$ kg.

In de gassen, ontstaan uit 1 kg stookolie, hoopt zich aan warmte op:

- 1e. $0,87 \times 3,67 \times 0,26 = 0,828$ kcal.
 2e. $0,13 \times 9 \times 0,495 = 0,579$ „
 3e. $3,36 \times 3,32 \times 0,266 = 2,967$ „
 4e. $X \times 0,257$

$$\text{Som} = 4,374 + 0,257 X \text{ kcal.}$$

Daar de overmaat van lucht onbekend is, werd deze eerst X kg gesteld, zoodat de vergelijking wordt: $(4,374 + 0,257X) 1065 = 10800$, dus

$$X = \frac{\frac{10\,800}{1\,065} - 4,374}{0,257} = 22,4.$$

Per kg olie ontstaan dus totaal $15,5 + 22,4 = 37,9$ kg verbrandingsproducten, zoodat $\frac{39\,650}{37,9} = 1046$ kg olie verbrand moet worden.

Wil men nu de besparing berekenen, dan bedenke men, dat de opgaaf van BROIDO, volgens welke men met 1350 kg stookolie 61 000 kg verbrandingsproducten van een temperatuur van 815°C kan verkrijgen, foutief is. Immers met een luchtvermaat van 200% ontstaan $15,5 + 29 = 44,5$ kg verbrandingsproducten per kg stookolie. Om 61 000 kg gasen te verkrijgen heeft men dus $\frac{61\,000}{44,5} = 1370$ kg stookolie noodig.

De besparing is dus $1370 - 1046 = 324$ kg of 24%.

Wil men 61 000 kg gasen brengen op een temperatuur van 1093°C , dan moeten volgens BROIDO 1500 kg olie verbrand worden. Mijn berekening wordt echter anders:

$$1e. \quad 0,87 \times 3,67 \times 0,262 = 0,834 \text{ kcal.}$$

$$2e. \quad 0,13 \times 9 \times 0,50 = 0,585 \text{ ,,}$$

$$3e. \quad 3,36 \times 3,32 \times 0,267 = 0,978 \text{ ,,}$$

$$4e. \quad X \times 0,258$$

$$\text{Som} = 4,397 + 0,258 X \text{ kcal.}$$

$$4,397 + 0,258 X = \frac{10\,800}{1\,093}, \text{ dus } X = \frac{\frac{10\,800}{1\,093} - 4,397}{0,258} = 21,3.$$

De luchtvermaat bedraagt dus 21,3 kg. Er ontstaan $21,3 + 15,5 = 36,8$ kg rookgasen, zoodat $\frac{61\,000}{36,8} = 1658$ kg stookolie verbrand moet worden om 61 000 kg rookgasen van 1093°C te verkrijgen.

Laat men de gasen op een temperatuur van 370°C den schoorsteen ingaan, dan wordt een temperatuurverval van 1093°C tot 370°C nuttig gebruikt. Er gaan 61 000 kg rookgasen op een temperatuur van 370°C den schoorsteen in. De voelbare warmte, door deze gasen meegenomen, bedraagt:

$$\begin{aligned}
 1e. & 0,87 \times 3,67 \times 0,255 = 0,810 \text{ kcal.} \\
 2e. & 0,13 \times 9 \times 0,481 = 0,561 \text{ ,,} \\
 3e. & 3,36 \times 3,32 \times 0,26 = 2,900 \text{ ,,} \\
 4e. & 21,3 \times 0,254 = 5,410 \text{ ,,} \\
 & \qquad \qquad \qquad \underline{\qquad \qquad \qquad} \\
 & \qquad \qquad \qquad 9,68 \text{ kcal.}
 \end{aligned}$$

Per 36,8 kg rookgassen gaat bij 370° C een hoeveelheid warmte van $9,68 \times 370$ kcal den schoorsteen uit; dus per 61 000 kg gas $\frac{61\ 000}{36,8} \times 9,68 \times 370 = 5937 \times 10^3$ kcal.

De verbranding van 1658 kg stookolie leveren 17 910 000 kcal. Daar het nuttig effect bij de verbranding door BROIDO op 85% aangenomen wordt, bereiken dus maar $0,85 \times 1791 \times 10^4 = 1522 \times 10^4$ kcal de buizen. Geabsorbeerd worden daarvan $(15\ 220 - 5\ 937)10^3$ kcal = 9 283 000 kcal. Het nuttig effect der geheele installatie bedraagt dus $\frac{9283 \times 100}{17910} = 52\%$.

Indien men de gassen niet op 370° C, maar op een temperatuur van 315° C den schoorsteen liet ingaan, een temperatuur, welke BROIDO ten grondslag legde aan zijn berekening van de destillatie-inrichting zonder circulatie van rookgassen, komt men tot een iets hooger nuttig effect.

De voelbare warmte van de rookgassen bedraagt dan:
 $(0,87 \times 3,67 \times 0,243) + (0,13 \times 9 \times 0,475) + (3,36 \times 3,32 \times 0,259) +$
 $+ (21,3 \times 0,251) = 0,775 + 0,5556 + 2,889 + 5,347 = 9,567$ kcal
 per graad C, zoodat in totaal aan warmte den schoorsteen ingaat $\frac{61\ 000}{36,8} \times 9,567 \times 315 = 4\ 996\ 000$ kcal. Er worden geabsorbeerd:
 $15\ 220\ 000 - 4\ 996\ 000$ kcal = $10\ 224\ 000$ kcal, hetgeen overeenkomt met 57%.

Het spreekt vanzelf, dat men aan de bovengevolgde methode van temperatuur-berekenen, niet te groote waarde moet hechten.

Zoo zullen de berekende temperaturen nooit met de werkelijkheid overeenkomen, daar tijdens de verbranding al een gedeelte der warmte uitgestraald wordt.

Het door BROIDO even aangeroerde probleem van de circulatie der rookgassen is o. a. ook uitgewerkt door B. P. LIENTZ¹⁾ in zijn

¹⁾ Oil and Gas J. 25, p. 92 (20 Jan. 1927) en „The Lientz recirculating system” Bull. Lientz en Co., Kansas City, 3409 E 18th Street.

artikel: „Fuel economies in furnace operation”. Ook hij legt den nadruk op de betrekkelijk lage temperaturen van de verbrandingsgassen om ontleding zooveel mogelijk tegen te gaan.

Terwijl BROIDO in zijn voorbeeld 35% der verbrandingsgassen in de verbrandingskamer terugbracht, wordt bij het Lientz-systeem dit percentage soms verhoogd tot 70%. Daarbij wordt een gedeelte van de warmte, die dan nog den schoorsteen ingaat, gebruikt voor het voorwarmen der verbrandingslucht, zoodat LIENTZ aangeeft, dat slechts 6% schoorsteenverlies optreedt.

De door LIENTZ toegepaste methode bewijst tevens, dat een laag kooldioxydgehalte van de rookgassen niet behoeft samen te gaan met een groot warmteverlies. Over de uitvoering van het beginsel in de praktijk is bij het bespreken van eenige installaties reeds de aandacht gevestigd.

De uitvoerbaarheid en de kosten van een dergelijke installatie zijn bij het beoordeelen van deze methode van verhitting factoren, die men niet mag verwaarloozen. Van het standpunt van den chemicus is tegen deze methode niets in te brengen.

Eigenaardig is nu, dat LIENTZ een lans breekt voor de z.g.n. directe verhitting bij buizenovens, waardoor alle meer ingewikkelde constructies z. i. kunnen vervallen.

Wat het nuttig effect van de installaties betreft, zullen we trachten de cijfers, die LIENTZ geeft, aan een kritischonderzoek te onderwerpen.

LIENTZ gaat uit van een oven, waarbij de olie verhit wordt van 350° F (177° C) tot 900° F (482° C), terwijl 1000 vaten per 24 uur verwerkt worden. Voor de opgenomen hoeveelheid warmte berekent hij, onder aanname van een s.w. van 0,83, een waarde van 95 000 B.t.u. per minuut. Verder wordt gerekend met een CO₂-gehalte der rookgassen van 5%, hetgeen overeenkomt met 210% lucht-overmaat. Als begintemperatuur der rookgassen wordt aangenomen 1400° F (760° C), terwijl de temperatuur der gassen, die den schoorsteen verlaten, 900° F (482° C) bedraagt. Terwijl er dan per minuut 237 500 B.t.u. ontwikkeld worden, worden 95 000 B.t.u. (=40%) door de olie opgenomen; het stralingsverlies staat te boek met 23 750 B.t.u. of juist 10%, terwijl met de gassen, die een temperatuur van 900° F (482° C) hebben, 118 750 B.t.u. per minuut den schoorsteen ingaan.

Wordt 75% der schoorsteengassen teruggebracht en wordt de lucht voorgewarmd, dan zou de balans volgens LIENTZ er als volgt uitzien:

Warmte in de circuleerende gassen 87 050 B.t.u. per min; warmte in de voorgewarmde lucht 17 450 B.t.u. per min; warmte uit de brandstof 133 000 B.t.u. per min. De besparing bedraagt volgens LIENTZ 104 500 B.t.u. = 44% van de geheele warmte. Volgens hem worden in het eerste geval 50% van de warmte nuttig gebruikt, in het laatste geval 89,3%.

Daar LIENTZ geen gegevens omtrent de stookolie opgeeft, zal hiervoor tot de vroegere onderstelling ¹⁾ teruggekeerd worden.

Met de uit 1 kg stookolie gevormde schoorsteengassen gaan dan op een temperatuur van 482° C verloren:

$$\begin{array}{l}
 1^e. \quad 0,87 \times 3,67 \times 0,266 = 0,849 \text{ kcal.} \\
 2^e. \quad 0,13 \times 9 \quad \times 0,495 = 0,579 \text{ ,,} \\
 3^e. \quad 3,36 \times 3,32 \times 0,263 = 2,934 \text{ ,,} \\
 4^e. \quad 2,1 \times 14,5 \times 0,256 = 7,794 \text{ ,,}
 \end{array}$$

12,156 kcal.

De warmtecapaciteit der rookgassen is dus 12,156 kcal, zoodat in den schoorsteen verdwijnen $12,156 \times 482 \text{ kcal} = 5859 \text{ kcal}$ per kg verstoekte brandstof.

Daar we voor den brandstof een calorisch effect aannamen van 10 800 kcal, gaat dus van deze warmte ruim 54% in den schoorsteen verloren. Dit getal wijkt eenigszins van het door LIENTZ aangegeven bedrag (50%) af.

Om na te gaan of de theoretische temperatuur van 760° C werkelijk bereikt wordt, wanneer de brandstof met de aangenomen overmaat van lucht verbrandt, moet men de bekende berekening weer uitvoeren.

Neemt men een oogenblik aan, dat de temperatuur van 760° C als theoretische vlamtemperatuur bereikt wordt, dan wordt de berekening van de warmtecapaciteit van de rookgassen als volgt:

$$\begin{array}{l}
 1^e. \quad 0,87 \times 3,67 \times 0,25 = 0,794 \text{ kcal} \\
 2^e. \quad 0,13 \times 9 \quad \times 0,48 = 0,561 \text{ ,,} \\
 3^e. \quad 3,36 \times 3,32 \times 0,26 = 2,900 \text{ ,,} \\
 4^e. \quad 2,1 \times 14,5 \times 0,253 = 7,714 \text{ ,,}
 \end{array}$$

11,969 kcal.

Men komt dus tot $11,969 \times 760 = 9096 \text{ kcal}$, hetgeen beneden de vereischte 10 800 kcal blijft. De aangenomen temperatuur was

¹⁾ p. 85.

derhalve te laag. De theoretische vlamtemperatuur blijkt ca. 900° C te zijn.

Het aantal B.t.u. per min, dat LIENTZ opgeeft voor de verwarming van olie, n.l. 95 000, kan men op de volgende manier berekenen: Bij een verwarming van 1000 vaten per 24 uur, en een omrekeningsfactor van 7,1 pounds per gallon, is de hoeveelheid olie in lbs, die per minuut verwarmd moet worden $\frac{1000 \times 42 \times 7,1}{24 \times 60}$; de opgenomen warmte bedraagt dan $\frac{1000 \times 42 \times 7,1}{24 \times 60} \times 0,83 \times 550 = 94\ 540$ B.t.u.

Blijkbaar heeft LIENTZ aan zijn berekeningen een olie met een s.g. van 0,8526 ten grondslag gelegd.

Wat bij de berekening opvalt, is de vrij hoge s.w., waarmede hij rekent. Evenwel moet ook de verdampingswarmte in dit bedrag verrekend zijn, daar er bij de hoge eindtemperatuur van de olie een gedeelte verdampt moet zijn. Mogelijk is de waarde van 0,83 dan echter te laag. Daar evenwel van de te destilleeren olie niets bekend is, is een nadere beschouwing onmogelijk. Gaat men een oogenblik met deze geheele berekening accoord, dan blijkt het door de olie opgenomen aantal B.t.u. 40% te zijn van de geheele warmte, die door verbranding van de stookolie vrijkomt.

Sommeert men de 40%, die de olie heeft opgenomen, en de 54%, die we als schoorsteenverlies gevonden hebben, dan blijft voor straling en ongeboekte verliezen slechts 6% over, wat vrij laag is.

Veronderstelt men evenwel, dat de gemiddelden voor stralings- en schoorsteen-verliezen 10 en 50% bedragen, dan moet 40% der warmte door de olie opgenomen worden, wat alleen kan, als men een s.w. van 0,83 gebruikt, zooals LIENTZ die aangeeft.

Het groote bezwaar bij het bouwen van de oudere installaties was, dat men stralende warmte en warmte door convectie overgebracht op één en dezelfde plaats in de verhittingskamer moest absorbeeren.

Straling op zich zelf behoeft niet nadeelig te zijn, hoofdzaak blijft, dat men de hoeveelheid warmte steeds kan controleeren.

Voor het nuttig absorbeeren van stralende warmte heeft CANNON een z.g.n. „Radiation furnace” gebouwd, dat het eerst bij de stoomproductie gebruikt is¹⁾.

¹⁾ HASLAM en RUSSELL. Fuels and their combustion. New York, 1926, p. 496 en Power 58, p. 99 (17 Juli 1923).

Het verhittingselement bestaat bij een dergelijke installatie uit een tunnel, gebouwd van carborundum.

Carborundum heeft een hooge geleidingscoëfficiënt voor warmte, zoodat, wanneer in de tunnel warmte wordt ontwikkeld, deze snel door de carborundum-wanden afgegeven wordt.

De carborundum-tunnel, die, bij de in POWER beschreven installatie, 7,28 m lang was en een doorsnede had van ca. 300 cm², dient als verbrandingskamer voor de gebruikte stookolie. De lengte van de vlam was zoo te regelen, dat juist geen vlammen uit de tunnel te voorschijn kwamen. Om deze carborundum-tunnel waren waterpijpen gebouwd, die de uitgestraalde warmte absorbeerden.

Van de door de brandstof geleverde hoeveelheid warmte absorbeerden de pijplagen rechts en links van de tunnel gelegen ieder 17,08% en 17,51%, terwijl dit percentage voor de laag, die boven de tunnel lag, 11,88 bedroeg.

Aan den onderkant van de tunnel werd 9,35% der warmte opgenomen.

Na deze warmte-afgifte was de temperatuur der rookgassen, die uit de tunnel kwamen, gedaald tot 650° C. De rest der warmte werd dan door convectie op een andere serie buizen overgedragen.

Iets dergelijks wil ook BROIDO toepassen voor de verhitting van buizenovens in de petroleum-industrie¹⁾.

Zijn schets-teekening van den oven laat drie carborundum-tunnels zien, welke op den bodem van de eerste verhittingskamer liggen. In deze tunnels wordt de brandstof verbrand. Bovendien is de eerste verhittingskamer verbonden met een tweede, waarin de rookgassen, als ze uit de tunnels komen, kunnen opstijgen. Tegen het dak van deze eerste verhittingskamer liggen twee lagen pijpen. De afstand tusschen pijpen en verbrandingstunnel is hier veel grooter gekozen dan bij den stoomketel, waarschijnlijk omdat bij kleineren afstand nog te veel warmte zou worden opgenomen.

Hebben de rookgassen bij het stroomen door de tunnels in de eerste verhittingskamer door straling een groot gedeelte van hun warmte verloren, dan worden ze in de ermede verbonden tweede verhittingskamer gebracht, waar ze gelegenheid hebben een serie pijpen te omspoelen. De warmte-overgang geschiedt dus hier door convectie.

¹⁾ Nat. Petr. News 18, p. 78 (25 Aug. 1926).

Het voordeel van een dergelijke installatie is, dat men voor de verbranding der stookolie slechts een geringe overmaat van lucht noodig heeft (3—6%)¹⁾.

Een andere constructie voor buizenovens gaf b.v. de Power Speciality Company aan.

Bij de ontwikkeling van den z.g.n. Foster-verhitter bleek duidelijk de invloed, die de straling op de warmte-overgang kan hebben. Om nu deze straling te vermijden werd het verwarmend oppervlak achter een muur geplaatst, die de verhittingskamer scheidde van de verbrandingskamer. Directe bestraling van de pijpen was hierdoor onmogelijk. Evenwel begon het dak, zoowel van de verhittings-, als van de verbrandingskamer, dat uit vuurvasten steen bestond, bij hoge verbrandingstemperaturen te stralen.

Al is dit een z.g.n. secundaire straling, geheel kwijt was men de straling dus nog niet. Een gedeelte dier stralende warmte bereikte daardoor de pijpen, die door de heete vlamgassen omspoeld werden.

Men trachtte ook deze straling te ondervangen, door in het dak pijpen op te nemen, waar olie doorheen stroomde. Deze pijpen werden door een laag vuurvasten steen tegen directe straling beschermd.

De olie stroomde door de pijpen als volgt: Ze kwam de onderste laag pijpen binnen en stroomde door alle, in tegenstroom met de rookgassen, naar boven. Vanuit de bovenste laag werd ze door de pijpen gevoerd, die in het dak lagen opgesloten.

Een dergelijk type buizenoven is op het oogenblik nog in gebruik in gevallen, waarbij de temperatuur der olie, die den oven verlaat, niet hoog behoef te zijn.

Werd een dergelijk type gebruikt voor het „toppen” van Californische olie, dan laten de onderstaande opgaven voldoende duidelijk zien, hoe de werking van een dergelijke installatie was²⁾:

Capaciteit (m ³ per uur)	165
Destillaat in %	42
Begintemperatuur van de olie	156° C
Eindtemperatuur „ „ „	262° C
CO ₂ in de rookgassen	7,6 vol. %
Temperatuur schoorsteengassen	278° C.

¹⁾ HASLAM en RUSSELL. Fuels and their combustion. New York, 1926, p. 497.

²⁾ Foster heaters for oil refineries. Power Speciality Cy. 1924, p. 32 e. v.

Dit CO₂-percentage komt overeen met een luchtvermaat van 100%. Een andere opgave uit het bulletin ¹⁾, het „toppen” van Mexicaansche olie betreffend, luidt als volgt:

Capaciteit per 24 uur	1168 m ³
Soortelijk gewicht Mex. olie	0,931
Destillaat percentage	20
Soortelijk gewicht destillaat	0,753
„ „ residu	0,972
Temperatuur der binnenkomende olie	65,6° C
„ „ uitstroomende „	218° C
„ „ stijging	152,4° C
Oliedruk bij het binnenkomen	4,5 at
„ „ „ verlaten van den verhitter	0,8 at
Stookolieverbruik per uur	534 kg
Percentage stookolie op gedest. olie	1,19
Schoorsteengasttemperatuur	270° C.

Wanneer bij dergelijke temperaturen gedestilleerd wordt, kan de boven beschreven ovenconstructie worden gebruikt.

Wilde men de Foster-verhitter gebruiken om een grooter percentage der ruwe olie als destillaat te verkrijgen en namen daardoor de eindtemperaturen, waarop de olie verhit moest worden, steeds toe, dan was men genoodzaakt een andere constructie toe te passen. Want de heete olie, die uit de bovenste buizenlaag kwam, kon men niet door de daklaag sturen; immers zou ze daar zeker aan ontleding zijn blootgesteld.

De olie, die, zooals bij de eerste constructie, de verhittingskamer van onderen binnenkomt, doorloopt nu slechts eenige lagen om daarna nog betrekkelijk koel naar de daklaag gevoerd te worden. De hoeveelheid warmte, die de olie daar opneemt, kan haar in geen geval tot ontleding brengen.

Is ze door de daklaag gestroomd, dan gaat ze weer terug naar de verhittingskamer, alwaar ze haar weg in tegenstroom met de rookgassen tot in de bovenste buizenlaag voortzet.

Daar de warmte-overgang evenredig is met een positieve macht van het z.g.n. „Reynoldsche kengetal” $\frac{Dvs}{z}$, zal deze grooter worden

¹⁾ Foster heaters for oil refineries. Power Speciality Cy. 1924, p. 32 e.v.

bij toename van dat kengetal. Dit is b.v. het geval als de z (de viscositeit) klein wordt.

Daar door de daklaag veel warmte moet worden opgenomen, is het gewenscht den factor $\frac{D_{vs}}{z}$ in deze bovenlaag zoo groot mogelijk te maken. Immers kan per oppervlakte-eenheid door straling veel meer warmte overgedragen worden dan door convectie ¹⁾.

Een kleine viscositeit is dus gewenscht, vandaar dat men eerst de olie in eenige buizenlagen voorwarmt, alvorens ze in de daklaag te brengen; dit berust op het feit, dat de viscositeit zoo sterk met de temperatuur verandert.

Terwijl men bij de „topping”-installatie de buizen van de daklaag met een speciaal gevormden steen omgaf, deed men dit bij den oven, die voor hoogere temperaturen gebruikt werd, niet. De doorgangs-coëfficiënt werd door de geringe geleiding van den steen kunstmatig klein gehouden. Zonder deze voorzorg zou de olie, die na alle buislagen doorloopen te hebben, in de daklaag komt, waarschijnlijk toch nog plaatselijk aan oververhitting blootgesteld zijn. Daar bij de tweede constructie de olie veel kouder in de daklaag kwam, kon hier de warmte, zelfs zonder bescherming van deze laag, door de olie opgenomen worden.

De buizen van de Foster-verhitters vertoonen de volgende bijzonderheden: Ze zijn gemaakt van koud-getrokken naadlooze buizen, terwijl het gedeelte dezer pijpen, dat met de heete rookgassen in aanraking komt, overtrokken is met een gietijzeren mouw ²⁾. De geheele mouw wordt niet ineens gegoten, maar is samengesteld uit een aantal kleinere gietstukken, die zoodanig worden uitgeboord, dat de diameter van het gat iets kleiner is dan de uitwendige diameter van de naadlooze buis. Na verhit te zijn, worden ze erop gekrompen. De Power Speciality Cy. verzekert, dat het contact tusschen de pijpen zeer goed is, zoodat de warmtegeleiding niet onderbroken wordt.

Doch reeds BROIDO wees er in zijn artikel in Nat. Petr. News ³⁾ op, dat men wel degelijk een nieuwen weerstand tegen den warmtestroom invoert, die n.l. optreedt tusschen mouw en stalen buis en toeneemt, naarmate men den oven langer in gebruik heeft. Men

¹⁾ Zie Bulletin 241 der Power Speciality Cy., New York, 1924, p. 7.

²⁾ Zie ook p. 41.

³⁾ l. c. p. 84.

kan dit bezwaar natuurlijk ondervangen, en er is mij een constructie bekend ¹⁾, waarbij de geheele buis uit electro-staal gegoten wordt. De buizen hebben dan een trekvastheid van 60 kg/mm², zoodat ze een druk van 100 at kunnen verdragen.

Het buiten-oppervlak van de Foster-pijpen is kleiner of grooter, naarmate de buizen in aanraking komen met heete of koudere rookgassen. Deze variatie heeft men verkregen door den vorm van de ribben van de gietijzeren mouwen zoodanig te veranderen, dat, naarmate de rookgassen met koudere pijpen in aanraking komen, het uitwendig oppervlak per pijplengte toeneemt, zoodat b.v. de pijpen, die in aanraking zijn met de koudste gassen, per lengte-eenheid een zes maal zoo groot oppervlak hebben als een gladde pijp.

De pijpen worden aan ieder einde ondersteund door gietijzeren afsluitplaten van vierkanten of rechthoekigen vorm. Bij de onderste rijen buizen zijn de platen zoo gemaakt, dat alle buizen van een horizontale rij erin opgenomen worden, terwijl bij de bovenste lagen iedere buis afzonderlijk in een vierkante afsluitplaat rust. Deze goed aaneensluitende platen vormen dus, aan de beide einden van de buislaag, een geheelen muur. Met de twee steenen zijmuren vormen ze de verhittingskamer.

Door het vergrooten van het verwarmend oppervlak per buislengte kan men volstaan met een kleiner aantal buizen, waardoor de pompweerstand in het buizenstelsel ook verminderd wordt. Bovendien zal ook het gewicht der geheele pijpconstructie verminderd worden, al is dat dan ook niet in verhouding tot de gebruikte buislengte; immers in plaats van gladde pijpen gebruikt men nu de zwaardere, van gietijzeren mouwen voorziene soort.

Deze boven geschetste wijze van bouwen heeft verschillende voordeelen. Mankeert er iets aan een buis, dan kan deze, zonder dat men alle buizen eruit behoeft te halen, verwijderd worden. Strikt genomen, geldt dit alleen voor de buizen, die ieder een aparte afsluitplaat hebben, immers kunnen alleen deze onafhankelijk van de anderen eruit gehaald worden. Daar echter het vervangen van een buis bijna altijd in de heetste lagen zal geschieden, is het slechts noodig, elk der dáárin gelegen buizen van een aparte afsluitplaat te voorzien.

Daar de pijpen niet op het metselwerk rusten, bestaat geen gevaar,

¹⁾ Dampkessel und Gasometerfabrik in Brunswijk.

dat dit door het uitzetten en inkrimpen der buizen in stevigheid achteruit gaat.

De uiteinden van de gladde buis, die door de platen naar buiten steken, worden door bogen met elkaar verbonden, zoodat een aaneengesloten weg voor de stroomende olie ontstaat. Dit gladde buis-einde wordt bij den Foster-verhitter in den boog gerold. In het buiten-oppervlak van den boog of oliekast, recht tegenover de plaats, waar de pijp ingerold is, bevindt zich een gat, dat met een plug dichtgeschroefd kan worden. Als materiaal wordt hiervoor o. a. genomen aluminium-brons, Monel-metaal, staal of eenig ander metaal, dat zich aan de bedrijfsomstandigheden het best aanpast. Bij een dergelijke bouwwijze gaat men dus van de onderstelling uit, dat men de pijpen van tijd tot tijd ter plaatse reinigen kan, hetgeen volgens mijn ervaring niet altijd mogelijk was.

Zooals later zal worden aangegeven, traden bij de destillatie van Mexicaansche olie, wel is waar met een ander type oven, zulke harde koolstofkorsten op, dat de buizen op de draaibank uitgeboord moesten worden. In een dergelijk geval hebben alle min of meer vernuftige constructies, die van pluggen gebruik maken, weinig zin. Men staat hierbij natuurlijk voor een vrij lastige keuze; de oliesoort, die men destilleeren wil, en de methode van destilleeren geven dan den doorslag.

Alles hangt af van den tijd, dien men noodig heeft voor het schoonmaken der buizen. In ieder der beide gevallen, bij reiniging ter plaatse en reiniging op de draaibank, staat de installatie stil. Terwijl men voor het afbreken der buizeninstallatie en het reinigen op de draaibank zeker een dag noodig heeft, zal het nagaan der pijpen in situ minder tijd kosten, indien men de contrôle op geregelde, kort op elkaar volgende, tijden verricht. Bestaat er echter geen mogelijkheid de pijpen ter plaatse schoon te maken, dan zal men de reiniging zoo lang mogelijk uitstellen. In het andere geval, waarbij men er van overtuigd is, het in eenige uren af te kunnen, zal men eerder tot het stilleggen van het bedrijf overgaan.

De ruimte, waarin zich de oliekasten bevinden, wordt tegenwoordig algemeen afgesloten met openslaande ijzeren deuren. Afsluiting door een gemetselde muur is slechts een enkele maal in de literatuur bekend en natuurlijk spoedig verlaten. (Installatie van BELL, p. 25).

Het is voor het in Amerika gebruikelijke type buizenoven de

moeite waard het temperatuurverloop van olie en rookgassen na te gaan. Dit zal gedaan worden aan de hand van een publicatie van PRIMROSE, vice-president der Foster Wheeler Eng. Corporation, de firma, die de Foster olieverhitters bouwt ¹⁾).

Voor het oudste type buizenoven, waarbij de verbrandingskamer onder de buizenlaag lag en waarbij tegenstroom tusschen olie en rookgassen gekozen was, worden de volgende gegevens opgegeven:

De berekende verbrandingstemperatuur bedraagt ca. 955°C ; met de op die temperatuur ontstane rookgassen is de op een temperatuur van 245°C uitstroomende olie in aanraking. Verder zijn met elkaar in aanraking de op 135°C binnenkomende olie en de op 315°C naar den schoorsteen gaande rookgassen. Van het koudste naar het warmste gedeelte varieert de warmteopname van 780 kcal/m^2 . uur tot $68\ 350\text{ kcal/m}^2$. uur.

Vervolgens werden metingen verricht met een (tweeden) oven met naast elkaar gelegen verbrandings- en verhittingsruimte. In het dak waren bovendien in vuurvasten steen ingesloten buizen opgenomen.

Terwijl de berekende verbrandingstemperatuur 1370°C bedraagt, is de temperatuur 1065°C , als de gassen, na over den tusschenmuur gestegen te zijn, in aanraking komen met de buizen. Dit temperatuurverval ontstaat hoofdzakelijk door de warmtestraling naar de pijp-laag in het dak.

Bij de warmte-overdracht door convectie daalt de temperatuur der rookgassen van 1065°C tot 288°C , terwijl over dit buizen-traject de olietemperatuur toeneemt van 194°C tot 425°C . In de daklaag stijgt die temperatuur dan nog tot 482°C , hetwelk, zoo de uitkomsten der metingen betrouwbaar zijn, een opmerkelijk hooge destillatietemperatuur is.

De hoeveelheden warmte per m^2 opgenomen, zijn nu veel gunstiger verdeeld dan bij het eerste type oven; ze zijn $41\ 580\text{ kcal/m}^2$. uur voor de heetste pijpen en $5\ 248\text{ kcal/m}^2$. voor de koudste. Het onderlinge verschil dezer waarden is reeds kleiner geworden dan bij het eerste type oven. Voor de daklaag bedroeg de warmte-opname $21\ 200\text{ kcal/m}^2$. uur. Verder doet zich hier de eigenaardigheid voor, dater in de hoeveelheden warmte, die per pijp-laag opgenomen worden, maxima optreden. Het verloop dier warmte-opname is als volgt:

¹⁾ De juistheid van de gegevens blijft natuurlijk geheel voor rekening van den auteur. Oil and Gas J. 24, p. 274 (8 October 1925).

Warmte-opname in kcal/m² inwendig buisoppervlak uur:
 daklaag 21 200, 1^e pijplaaag 41 600, 2^e pijplaaag 30 300, 3^e pijplaaag 41 600, 4^e pijplaaag 27 700, 5^e pijplaaag 20 000, 6^e pijplaaag 10 200, 14^e pijplaaag 5 300.

Hoewel deze ovenconstructie zeker beter is dan de eerste, gaat de warmte-opname nog verre van gelijkmatig.

De opname in de derde rij is eenigszins onverwacht; men bedenke echter, dat de warmte-opname omgerekend is op m² van het inwendig oppervlak. Het uitwendig oppervlak der buizen varieerde sterk. Zoo hadden de twee eerste rijen een verhouding van het uitwendig tot het inwendig oppervlak van 1,5 : 1, terwijl dit bij de verdere rijen 4 : 1 bedroeg. Daardoor kan de warmte-opname in de derde rij weer beter zijn dan in de tweede, en wel alleen reeds door het feit, dat de hoeveelheid warmte nu opgenomen wordt door een grooter uitwendig oppervlak.

Het besproken oventype heeft men trachten te verbeteren door de volgende veranderingen aan te brengen (3^e type oven).

De buizen in de daklaag werden over hun geheele lengte voor de helft ontbloot, zoodat deze helft bestraald kon worden; verder waren ze hoog boven in de verbrandingskamer gelegen, zoodat de straling niet te sterk was. Het grootste gedeelte der warmte wordt door straling opgenomen; convectie treedt immers, daar de snelheid der langs de pijpen der daklaag stroomende gassen natuurlijk veel lager is dan tusschen de pijpbundel in de verhittingskamer, bijna niet op. Door al die voordeelen kon men de overmaat van verbrandingslucht sterk inkrampen.

Wil men bij deze veranderde oven de warmte-opname gelijkmatiger maken, dan zal men er naar streven het tweede maximum in de warmte-absorptiecurve, ontstaan door het te groote uitwendig oppervlak der derde rij, te doen verdwijnen.

De opstelling in dezen derden oven werd daartoe dan ook als volgt geregeld:

Vier rijen met een verhouding	$\frac{\text{uitwendig}}{\text{inwendig}}$	oppervlak als	$\frac{1,5}{1}$
Zes „ „ „ „	„	„	$\frac{4}{1}$
Vier „ „ „ „	„	„	$\frac{6}{1}$

PRIMROSE verstrekt voor deze opstelling de volgende opgave van de geabsorbeerde warmtehoeveelheden. Het is duidelijk, dat de warmte-opname in de daklaag zal zijn toegenomen; deze bedraagt $29\ 610\ \text{kcal/m}^2$ inwendig oppervlak, blijft dus beneden het maximum in de eerste pijp laag.

Het verloop der opgenomen hoeveelheden is als volgt:

1^e rij 32 000, 2^e rij 19 000, 3^e rij 14 000, 4^e rij 12 000, 5^e rij 20 000, 6^e rij 17 000, 7^e rij 16 600, 8^e rij 14 000, 9^e rij 12 000, 10^e rij 10 400, 11^e rij 13 000, 12^e rij 11 300, 13^e rij 10 400, 14^e rij 7 000.

Van de 4^e op de 5^e en van de 10^e op de 11^e laag ziet men een maximum in de warmte-opname optreden. Dit vindt zijn oorzaak in de verandering van de verhouding tusschen het uitwendig en inwendig verwarmend oppervlak bij die pijpen.

In het algemeen zal men PRIMROSE gelijk kunnen geven, als hij beweert, dat de olie nu tot hooger temperatuur verhit kan worden zonder dat kraken optreedt. Men kan dus met een dergelijk type betere smeerolie-destillaten bereiden.

Is het bij een kraakproces juist noodig de temperatuur van de olie snel te laten stijgen, dan kan men ook dit verwezenlijken door de keuze der buizensoort.

Bedenkt men, dat men bij den derden oven te doen heeft met een constructie, waarbij de olie, na eerst door het geheele buizenstelsel in de verbrandingskamer te zijn gegaan, ten laatste in de daklaag terecht komt, dan is het duidelijk, dat de op p. 94 beschreven oven, waarvoor geen temperaturen zijn opgegeven, bij het bereiden van smeerolie-destillaten nog grootere voordeelen zal opleveren; immers werd daar de daklaag met behulp van doorstroomende olie van lage temperatuur koel gehouden.

2. DUITSCHE METHODE.

Volledige Borrmann-destillatie.

Bij het beschouwen van Duitse buizenovens in de petroleum-industrie, moet men bedenken, dat de toepassing daarvan van jongen datum is. Eenige verklaringen zijn daarvoor wel te geven.

Uit het historisch overzicht is gebleken, dat de buizenoven in Amerika zijn bestaan te danken heeft aan het verwerken van groote hoeveelheden waterhoudende olie. De fouten van de oudere constructies maakten het onmogelijk een groot gedeelte der olie af te

destilleeren. Destilleerde men immers bij dienovereenkomstig hooge temperaturen te veel af, dan trad zeer groote kraking op. Dit had het invoeren van den buizenoven in de kraak-industrie ten gevolge, daar men de hierin optredende oncontroleerbare ontleding in het begin niet vreesde. Vandaar de redeneering: in den buizenoven treedt kraking op, dus is hij niet geschikt om b.v. zware olie tot op smeerolie te verwerken. Deze redeneering was destijds juist, tegenwoordig is dit niet meer het geval.

Bij het oude type buizenoven, zooals het voor kraking gebruikt werd, had men de temperatuurregeling natuurlijk niet in de hand, ofschoon dit bij kraking evengoed noodig is als bij een gewone destillatie. Zoodoende is de buizenoven ook door de eischen van de kraakindustrie sterk ontwikkeld. Het voorgaande hoofdstuk gaf daarvan voorbeelden.

De prikkel tot ontwikkeling van den buizenoven bestond in Duitschland niet zoo zeer. Immers had men hier geen oliesoorten, waarvan, na het afdestilleeren van benzine, de rest als stookolie verkocht werd. Afgezien van het feit, dat men de olie van de eigen velden moest verwerken, welke hoeveelheid, wat de totale consumptie betreft, niet veel gewicht in de schaal wierp, dwong de constellatie der industrie in Duitschland de raffinadeurs er toe naar oliesoorten te zoeken, die in het buitenland goedkoop waren. In dit opzicht komen b.v. in aanmerking de oliën met een asfaltbasis; meer in het algemeen de oliën niet rijk aan benzine.

De prijs van de olie is van verschillende factoren afhankelijk. Aan Amerika, het benzine-verslindend land, zien we het best, dat de prijs b.v. bepaald wordt door het gehalte aan benzine. Het voert daar tot het opdrijven van den prijs der aan benzine rijke aardoliën. Ook het percentage destillaat, dat gekraakt kan worden, bepaalt de waarde van een ruwe olie.

Olie met een groote hoeveelheid asfalt is natuurlijk nooit in trek geweest als materiaal, dat aan verdere verwerking onderworpen moest worden. Dit blijkt duidelijk uit de praktijk; groote hoeveelheden worden na het „toppen” gebruikt als stookolie. Verwerkte men zulk een olie op asfalt, dan kwam, naast een vrij gering percentage lichte producten, een gedeelte der in de olie aanwezige smeerolie-fracties vrij.

Dat ook in Amerika b.v. Panuco op smeerolie verwerkt werd, blijkt uit een artikel van KAUFMANN¹⁾. De oorzaak daarvan is,

¹⁾ Nat. Petr. News, 15, p. 105 (9 Mei 1923).

volgens hem, dat men niet graag paraffinen in asfalt en impregneerolie wil hebben ¹⁾).

Men verwijdt het paraffine-houdend destillaat door een keteldestillatie op een temperatuur van max. 315° C, daar boven deze temperatuur, volgens KAUFMANN, de asfaltverbindingen gaan ontleden. Natuurlijk wordt de destillatie door oververhitte stoom ondersteund. Door herdestillatie wordt uit de destillaten smeerolie gewonnen. Opgegeven staat, dat na aftrek van raffinatieverliezen bij een destillatie verkregen wordt:

4,5%	smeerolie met een viscositeit van	2,2° E bij 37° C,
6,0%	„ „ „ „ „	4,3° E „ 37° C,
4,5%	„ „ „ „ „	15,7° E „ 37° C.

Erg zware fracties zijn het dus niet, wat niet te verwonderen is, als men bedenkt, dat de asfalt een penetratie had van 40—50 en ze 54% van de totale hoeveelheid ruwe olie uitmaakte.

Dergelijke oliesoorten bleven voor de Deutsche raffinadeurs de aangewezen soorten.

De onafhankelijke raffinadeurs, die niet de beschikking hebben over eigen olie, zullen dus zoeken naar zware minerale olie, met of zonder groote asfalt-basis, die niet te hoog in prijs is. Als zoodanig kwam in aanmerking Mexicaansche en later Venezolaansche olie.

Is men b.v. aangewezen op Mexicaansche aardolie, dan doet zich de vraag voor, hoe deze olie het best wordt gedestilleerd. Dit zal afhankelijk zijn van de producten, welke men uit deze olie verkrijgen wil.

De tegenwoordige wegebouw vraagt o. a. naar asfaltemulsies. Hiervoor worden laagsmeltende asfalten gebruikt. Vanzelfsprekend is het, dat de verwerking van de olie dan zeer eenvoudig wordt. Een korte destillatie bij vrij lage temperatuur levert eenige lichte producten tot b.v. een gasolie-fractie, terwijl de rest voor de emulsiefabrikatie bruikbaar is. Destilleert men de aardolie verder af, dan kan dit natuurlijk op verschillende trappen gedaan worden, sterk afhankelijk van wat de koper vraagt en wat de meeste winstkansen biedt.

Hier gaat echter de apparatuur een rol spelen. *Het laat zich*

¹⁾ Zie ook A. H. BLANCHARD, American Highway Engineers Handbook, New York 1919, p. 731.

verwachten, dat men met een destillatieketel, waarin onder atmosferischen druk gedestilleerd wordt, geen bruikbare smeerolie verkrijgt. De ontleding treedt in zulk een ketel te sterk op, zoodat een dergelijke methode van destilleeren alleen gebruikt zal worden voor betrekkelijk hoog smeltende asfalten, daar deze niet met den nader te bespreken Borrmann-buizenovens kunnen worden bereid.

In de door mij onderzochte installatie te Emmerik werd een aantal ketels gebruikt voor de bereiding van asfalt met een smeltpunt hooger dan 70° K.S. Natuurlijk stelt deze laatste methode van werken aan de eigenschappen van alle producten, dus ook van de asfalt, een grens. Het smeltpunt is niet hooger te brengen dan 140° K.S. Gaat men onder de zelfde omstandigheden destilleerende verder, dan blijft een cokes achter. Dergelijke hoogsmeltende producten worden echter zeer weinig gevraagd.

Wat de eigenschappen van een dergelijk product betreft, dit materiaal is natuurlijk als wegmateriaal volkomen onbruikbaar. Met opzet werd zulk een kwaliteit nooit gemaakt. Ontstond een hoogsmeltende asfalt, dan was het altijd door onvoorzichtigheid.

Wat het koolstofgehalte van deze producten betrof, dit was zeer hoog. Voor bijzonderheden wordt naar het hoofdstuk „Asfaltonderzoek” verwezen.

Het verloop van zoo'n destillatie is eenvoudig. Nadat de ketel b.v. tot een hoogte van 80 cm met ruwe olie gevuld was, werd deze hoeveelheid tot 235° C verwarmd om ze geheel te ontwateren. Daarna werd bij deze heete massa koude ruwe olie gepompt, totdat de hoogte b.v. 175 cm was. Het verwijderen van de hierin aanwezige hoeveelheid water geschiedde daardoor in korteren tijd. Bij een temperatuur van ongeveer 235° C werd begonnen met stoom in te blazen. Het soortelijk gewicht van den zwaarsten destillaat-stroom was dan ongeveer 0,8. Tegen den tijd, dat de asfalt zijn smeltpunt bereikte, werd dit ieder half uur gecontroleerd. In deze periode mag de bemetseling niet zeer warm meer zijn. Is dit wel zoo, dan is de destillatie op het gewenschte oogenblik niet meer te stoppen.

Zooals reeds is opgemerkt, laat de kwaliteit der destillaten veel te wenschen over. Deze producten werden in de door mij bezochte fabriek in den hierachter beschreven buizenoven aan herdestillatie onderworpen. Men nam de ketels alleen in gebruik als een hoogsmeltende asfalt moest worden verkregen. De laag smeltende en

veel gevraagde kwaliteiten werden in een buizenoven van het Borrmann-systeem bereid en de bij de verhitting ontstane dampen werden in een aantal achter elkaar gelegen kolonnes aan gefractioneerde condensatie onderworpen.

Nu is uit het historisch overzicht gebleken, dat men eenigszins huiverig was zware olie in buizenovens te destilleeren. Afgezien van het feit, dat men in Duitschland weinig ervaring had op dit gebied, moest deze methode dus eigenlijk voor het eerst op de destillatie van smeerolie worden toegepast.

Er zijn door BORRMANN, den bouwer van de nog te bespreken installatie, een aantal octrooien genomen, welke wij hier willen bespreken.

Het Britsche octrooischrift 231 686 (1924) behandelt een z.g.n. dubbelen oven, waarin men tweemaal de olie kan verhitten onder verschillende omstandigheden van temperatuur en druk. Over de stroomsnelheid wordt het volgende gezegd:

De stroomsnelheid der olie door de verhitters is zoo gekozen, dat de vloeistof er in hoofdzaak uniform doorheen stroomt, „without appreciable formation of eddy currents which might result in some of the oil particles being heated for a longer period than others.” Erg duidelijk moet het begrip „eddy currents” voor den steller niet geweest zijn, anders had hij zoiets niet neergeschreven. Immers wervelingen (eddies) dragen in hooge mate tot de gelijkmatige verwarming van een vloeistof bij. Als snelheid der stroomende olie wordt opgegeven 0,5—1 m sec. Op de heetste plaatsen (d. i. aan het einde van den verhitter), gaat het octrooi verder, bedraagt deze 5 m, omdat het volume van het verhitte mengsel zoo groot geworden is.

Het alleen opgeven van een beginsnelheid is altijd gevaarlijk; het hangt immers nog van andere factoren dan de snelheid af, of turbulentie bereikt is of snel bereikt zal worden.

Ook BELL heeft m. i. de grenslijn te scherp getrokken, toen hij op p. 110 van zijn boek¹⁾ opgaf, dat de snelheid niet beneden 1,4 m/sec mocht dalen; hier wordt tenminste alleen een minimum snelheid opgegeven.

Een opgave van de eindsnelheid bij BORRMANN van 5 m/sec kan niet meer dan een schatting zijn.

¹⁾ American Petroleum Refining, N. York 1923.

Zie ook p. 75 van dit proefschrift.

Het dampmengsel wordt in kolonnes gefractionneerd gecondenseerd. BORRMANN stelt zich voor in den dampafscheider stoom in tegenstroom met de olie in te blazen om de lichte deelen, die bij die temperatuur vluchtig zijn, uit te drijven. Daar echter volgens hem de oververhitte stoom de vallende oliedeeltjes ontleedt, verzamelt hij eerst de olie, na verwarming in den tweeden verhitter, op den bodem van den dampafscheider, totdat een bepaalde hoogte bereikt is.

Door deze olielaag wordt nu de stoom vanuit de stoomslang, die op den bodem is aangebracht, geblazen, waarna ze in den dampafscheider naar boven stijgt. Volgens den uitvinder is hierdoor bereikt, dat de aanraking tusschen de vallende vloeistofdruppeltjes en de stoom minder gevaarlijk is, waardoor geringere neiging tot cokesafzetting bestaat dan wanneer stoom alleen met het olie- en dampmengsel in aanraking komt.

Bovenin de eerste kolonne bevindt zich een spiraal, welke het uitslingeren van vloeistofdeeltjes tot taak heeft.

De verklaring van de werking van den stoom zal wel niet door iedereen worden aangenomen. Omtrent de bedoeling van een dergelijke verklaring tast men in het duister. Iedereen toch blaast om bekende redenen op dit punt van de destillatie stoom in. Het kan dus bezwaarlijk als iets nieuws worden aangezien.

Laat men het echter voorkomen, alsof men de stoom eigenlijk in de dampruimte van de kolonne wil laten werken en stelt men voorop, dat stoom, die niet met oliedamp verzadigd is, voor de vallende oliedruppeltjes gevaarlijk is — beide praemissen, die aanvechtbaar zijn —, dan is men volgens zijn eigen redeneering gedwongen de stoomslang in de olie te plaatsen, d.w.z. juist waar deze behoort.

De door BORRMANN geschetste oven bevat twee verhittingslangen voor de olie. Onder de eerste slang, daarvan gescheiden door een geperforeerde boog, bevindt zich de verbrandingskamer. Een gedeelte der verbrandingsgassen strijkt daardoor direct langs de buizen der eerste verhittingsruimte. Deze hoeveelheid (niet de temperatuur) is te regelen door een boven in deze verhittingsruimte aangebrachte schuif. Door deze meer of minder te openen, gaat er een grootere of kleinere hoeveelheid rookgassen langs de eerste verhittingslang.

Behalve langs dezen weg kunnen de van den brander komende rookgassen door een kanaal, evenwijdig aan de eerste verhittingslang, naar den tweeden buizenbundel gebracht worden.

Eerst wordt de ruwe olie in de tweede slang verhit en in een dampafscheider uitgestort. Vanuit dezen dampafscheider wordt ze door de eerste slang geperst en in een volgenden dampafscheider uitgestort. De zwaarste olie komt dus in aanraking met de heetste gassen. Zij wordt in gelijkstroom met de rookgassen door de verhittingskamer gepompt, de lichte olie in tegenstroom. Of dit aanbevelenswaardig is, valt te betwijfelen. Warmtebron en eerste verhittings slang zijn hier zoo dicht bij elkaar geplaatst, dat men van een dergelijke manier van verhitten niet veel goeds kan verwachten.

In werkelijkheid is dit type oven spoedig verlaten en vervangen door een ander.

Het Duitsche octrooischrift 374 927 (1923) van BORRMANN beschrijft een buizenoven, waardoor men olie en stoom perst, zogenoemd, omdat het kookpunt verlaagd wordt door de stoom.

De toepassing van deze werkwijze stuitte op moeilijkheden. Het bleek, dat de buizen sneller doorbrandden dan wanneer geen stoom gebruikt werd. In Emmerik verklaarde men dit feit door aan te nemen, dat de kleine stoombelletjes zich bij het stroomen in de buizen vereenigden tot groote, waardoor een gasruimte geschapen werd, die de warmte slecht geleidde. Daardoor werd de buis heeter dan wanneer ze aan den binnenkant door stroomende olie gekoeld werd.

Het Duitsche octrooischrift 414 594 (1925) gaat van de volgende redeneering uit:

Bij teer en petroleum beginnen de componenten bij lage temperatuur te koken. Door de verhittingsbuis naar het heete einde toe steeds wijder te nemen, krijgen de dampen gelegenheid een veel grootere ruimte in te nemen dan de koude vloeistof aan het begin der buis. Daar immers bij het verhittingsproces het volume der olie grooter wordt, neemt in een overal even wijde buis de stroomsnelheid toe; hierdoor wordt de weerstand in de stroomende vloeistof grooter en eveneens de pompdruk. De verhoogde druk verhindert de dampvorming en heeft een verhooging van de kooktemperatuur ten gevolge.

Dit strijdt met het feit, dat men die temperatuur zoo laag mogelijk moet houden, omdat anders ontleding optreedt. Om deze te vermijden wordt de weerstand door steeds wijdere buizen geringer gemaakt, zoodat de dampontwikkeling bij het bereiken van de kooktemperatuur beginnen kan. Daar nu de doorsnede der buizen ongeveer in gelijke verhouding met de toename van het volume, hetwelk

er doorstroomt, vergroot wordt, kan op geen enkele plaats een groote of zelfs kritische snelheid optreden. Daardoor stijgt ook de vloeistofdruk niet boven de normale grootte en de verdamping der vloeistof kan ongehinderd voortschrijden.

Zooals men ziet, wordt hier alle moeite gedaan om de kritische snelheid niet te bereiken, hetgeen wel niemand BORRMANN zal willen nadoen. Als men van dergelijke overwegingen uitgaat bij het octrooieeren, hoe moet een installatie, die volgens dit principe gebouwd is, dan wel werken? Als vanzelf komt bij deze overwegingen de oude constructie van den Trumble-oven met zijn wijde retorten en gas-afvoerpijpen weer voor den geest.

Tegen het vergrooten van de buisdoorsnede op de heetste plaatsen der slang bestaat volgens mij geen bezwaar, zoo slechts gezorgd wordt, dat de olie in turbulentie door de buizen stroomt. Het valt m. i. te betwijfelen of BORRMANN met zijn constructie een goede warmte-overdracht bereikt. Bestaat er gelijkstroom tusschen rookgassen en olie, dan komt dus een koude olie in aanraking met de heetste rookgassen en dit, terwijl er angstvallig voor gezorgd wordt, dat geen turbulentie optreedt. Wil men tegenstroom tusschen rookgassen en olie toepassen, en laat men de damp-ontwikkende olie van beneden naar boven stroomen, dan komt dus op de heetste plaats der buizen een dampmengsel (met slechte warmtegeleiding) in aanraking met de heetste rookgassen. Dit moet dan wel tot funeste gevolgen aanleiding geven.

Of in werkelijkheid dit octrooi van BORRMANN ooit is toegepast, is mij niet bekend; waarschijnlijk is dit niet het geval.

De oven van de door mij bezochte installatie heeft in den loop der jaren veranderingen ondergaan. Allereerst was de oven opgebouwd uit twee verhittingskamers en een verbrandingskamer daartusschen. In dien vorm geleek hij het meest op den boven besproken dubbelen oven van BORRMANN. Terwijl deze de verbrandingsruimte onder de verhittingsslang van de zware olie plaatste en haar van de verhittingsruimte scheidde, bevond de verbrandingsruimte zich nu in het midden tusschen de aan de kanten gelegen verhittingsslagen.

Daar men bij den tweeden trap van de verhitting het principe van gelijkstroom huldigde, moest een gedeelte van de rookgassen zijwaarts vanuit de verbrandingskamer onder de verhittingsslang gebracht worden, waarin de zware olie op de hoogste temperatuur verhit werd.

Bij het oudste type der installatie bedroeg de diameter van de pijpen van de verhittingsslang 57 mm buitenwerks en 51,5 mm binnenwerks. Aangezien er in de ruimte, waar de lichte olie afgedestilleerd werd, 21 rijen buizen, telkens vier naast elkaar, lagen, bedroeg het totale aantal 84. Van elk dezer 84 pijpen, welke 2,30 m lang waren, kwam echter slechts een gedeelte, van 1,65 m lengte, met de rookgassen in aanraking. Het verwarmend oppervlak was dus:

$$84 \times \pi \times 0,057 \times 1,65 \text{ m}^2 = 22,8 \text{ m}^2.$$

In het gedeelte van den oven, waar de zware olie verhit werd, bedroeg dit aantal buizen 4×11 , later 4×14 . Deze oven was gebouwd om 20 ton per uur te verwerken. Het aantal buizen is bij een lateren oven, die gebouwd werd om ca. 50 ton per 24 uur te verwerken, gewijzigd.

Voor het afdestilleeren van de lichte olie werd daarbij gebruik gemaakt van 17 rijen, elk bestaande uit 4 pijpen met een uitwendigen diameter van 89 mm; de inwendige diameter bedroeg 81 mm. Voor het afdestilleeren van de zware olie gebruikte men 10 rijen van 6 pijpen met denzelfden diameter. Een deel van de rookgassen werd ook hier zijwaarts uit de verbrandingskamer weggeleid naar de verhittingskamer van de zware olie.

Bovenaan verlieten de rookgassen deze verhittingskamer, omspoelden een stoom-oververhitter en na zich met het andere deel der gassen uit de verbrandingskamer gemengd te hebben, omspoelden ze de verhittingsslang voor het afdestilleeren der lichte olie.

De richting van de rookgassen was dus in de eene verhittingskamer van beneden naar boven en in de verhittingskamer voor het afdestilleeren van de lichte olie van boven naar beneden. Verder blijkt uit het zoeven gezegde, dat alle gassen door één rookgaskaanal naar den schoorsteen gingen.

Omtrent de temperatuurverdeeling in een dergelijk type oven kan het volgende gezegd worden, waarbij als voorbeeld zal genomen worden de destillatie op een asfalt met een smeltpunt tusschen 40° en 50° K.S.

Ter hoogte van de onderste laag van de verhittingsslang, waarin de zware olie werd afgedestilleerd, was de temperatuur der rookgassen 650° C. Op de hoogte van de 8^e laag van diezelfde slang was de temperatuur 430° C. Bij het binnenkomen in de ruimte van de voor-verhittingsslang, waar de lichte olie werd afgedestilleerd,

bedroeg ze weer 625°C , terwijl de rookgassen op een temperatuur van 325°C de schoorsteen ingingen.

De temperatuur van de rookgassen, die de voor-verhittings slang omspoelen, is dus niet veel lager dan die van de rookgassen van de hoofd-verhittings slang, waarin de zware olie afgedestilleerd wordt.

Dit type oven is mettertijd verlaten en vervangen door een dubbelen oven, waarbij de rookgassen door twee schoorsteenkanalen afgevoerd werden.

Men denke zich weer een verbrandingsruimte en aan twee kanten daarnaast de verhittingsruimten.

De slang, waarin de olie tot 300°C verwarmd wordt, bevat 17 lagen van 4 pijpen, terwijl de hoofd-verhittings slang opgebouwd is uit 10 lagen van telkens 6 pijpen. De eindtemperatuur der te verhitten olie in deze slang bedraagt ca. 410°C . De rookgassen worden bovenin de verbrandingskamer in twee deelen gesplitst en stroomen langs de beide slangen naar beneden. Twee schoorsteenkanalen zijn voor den afvoer der gassen noodig. De oververhitter bevindt zich nu onder de hoofd-verhittings slang.

Bij dezen oven is er tegenstroom tusschen olie en rookgassen. Als buizen worden waterpijpen gebruikt, 2,20 m lang, zonder ringen of kragen om het oppervlak te vergrooten. Er is echter slechts een lengte van 1,6 m aan de rookgassen blootgesteld, de rest bevindt zich in een steenen muur. In het begin der destillatie-praktijk, dus bij den ouden oven, lag het geheele buizenstelsel in den muur ingebouwd, zoodat, bij doorbranden van een der onderste of reinigen van verschillende pijpen, de geheele muur van de verhittingsinstallatie weggebroken moest worden. Deze toestand is vrij lang blijven bestaan, totdat men op een gegeven oogenblik de minst heete buizen van de slang door een ijzeren bint ondersteund heeft. Zoo-doende kwamen b.v. 6 rijen gescheiden te liggen van de heetste buizen. Men stelde zich met deze constructie tevreden, daar men de buizen, als men ze reinigen moest, toch niet ter plaatse reinigen kon. De heetste buizen, die het eerst aan den binnenkant met een dikke cokeslaag bezet werden, moesten n.l. op de draaibank schoon gemaakt worden. Daarom is hier ook nooit gebruik gemaakt van het meer ingewikkelde type verbindingsbogen tusschen de pijpen, hetwelk de Amerikanen toepassen. Hier waren het eenvoudige half-cirkelvormige buizen van denzelfden diameter als de buizen. Ter bevestiging van de bogen waren pijp en boog van flenzen voorzien.

Bovendien zijn de Amerikaansche bogen dikwijls op hoogen druk berekend, terwijl hier in de meeste gevallen bij lagen druk gewerkt werd. Deze bedroeg bij het destilleeren van ruwe Panuco-olie max. 1 at en in andere gevallen max. 5 at. Eerst wanneer de cokesafzetting gering is en de cokes zoo gemakkelijk te verwijderen is, dat dit in situ kan gebeuren, kan men erover gaan denken constructies in Amerikaanschen zin uit te voeren.

Verder blijft het bij de Duitsche constructie de vraag, of, bij het opbouwen van den oven na de reiniging, de verhittingskamer voldoende luchtdicht is afgesloten en geen lucht door lekken naar binnen gezogen wordt.

Eenige berekeningen zullen ertoe bijdragen een vollediger beeld van den oven te geven. De voor-verhittingsslang bestond, zooals reeds opgemerkt is, uit 4×17 pijpen, ieder 2,2 m lang. Het uitwendig verwarmend oppervlak bedraagt dus $4 \times 17 \times 1,6^1) \times 3,14 \times 0,089 = 30,4 \text{ m}^2$.

Bedraagt het aantal pijpen van de hoofdslang 10×6 , dan bedraagt het uitwendig verwarmend oppervlak $60 \times 1,6 \times 3,14 \times 0,089 \text{ m}^2 = 26,8 \text{ m}^2$.

De lengte van de beide slangen wordt nu $68 \times 2,2 \text{ m} = 150 \text{ m}$ voor de voor-verhittingsslang en $60 \times 2,2 \text{ m} = 132 \text{ m}$ voor de hoofdslang.

De stroomsnelheid in de voor-verhittingsslang kan men als volgt berekenen. Stel een theoretische capaciteit van ca. 50 m^3 per 24 uur, dan geldt:

$$\text{snelheid} = \frac{\text{hoeveelheid per sec}}{\text{doorsnede}} = \frac{50 \times 4}{24 \times 60^2 \times 3,14 \times 0,081^2} = 0,11 \text{ m/sec.}$$

Bedenkt men, dat BELL opgaf ²⁾, dat de snelheid niet beneden 1,14 m/sec mocht dalen, wilde een goede destillatie gewaarborgd zijn, dan blijkt duidelijk hoe ver BORRMANN beneden deze waarde blijft. Dat bij het instroomen van de olie de kritische snelheid nog niet bereikt is, behoeft niet te verwonderen. Dit zou niet zoo erg zijn, als deze maar op de heetere plaatsen bereikt werd. Hierover tasten wij natuurlijk eenigszins in het duister.

Alvorens met berekeningen over de warmte-overdracht verder te gaan, zal aan de hand van de bekende gegevens het drukverlies

¹⁾ de verhitte lengte.

²⁾ p. 75.

berekend worden, dat in de buisleiding, welke voor het verhitten van de olie tot 300° C gebruikt wordt, optreedt.

Zoals boven opgemerkt werd, heeft deze leiding een lengte van 150 m, terwijl de buizen door 67 bogen met elkaar verbonden zijn. Volkomen berekenbaar is het drukverlies alleen voor het geval, dat de installatie op gang gebracht moet worden. Immers in dat geval heeft de instroomende olie een temperatuur van ca. 50° C en een soortelijk gewicht van 0,965. De viscositeit bedraagt 1544 centipoises bij 50° C¹⁾.

$$\begin{aligned} \text{De waarde van } \frac{D v s}{z} \text{ wordt daardoor } & \frac{8,1}{2,54} \times \frac{11}{30,48} \times 0,965 = \\ & = 0,00072, \text{ de waarde van } f = 0,00207 \frac{z}{D v s} = 2,9 \text{ en daardoor } p = \\ & \frac{0,323 f l s v^2}{D} = \frac{0,323 \times 2,9 \times 492 \times 0,965 \times 0,130}{3,19} = 18,2 \text{ lbs/inch}^2 = 1,2 \text{ at.} \end{aligned}$$

Bij deze berekening is geen rekening gehouden met den weerstand, die in de bogen optreedt. Daar het aequivalente aantal buisdiameters bij een grootte van $\frac{D v s}{z} = 0,00072$ ca. 2,5 voor een bocht van 90° bedraagt, moet men voor het in rekening brengen van den weerstand, die in de bogen van 180° optreedt, aan de buislengte toevoegen een lengte van $67 \times 5 \times 0,27 \text{ ft} = \text{ca. } 90 \text{ ft}$. Op een lengte van ca. 500 ft is er dus een weerstandstoename van 18%, zoodat de totale pompweerstand 1,4 at bedraagt. Deze laatste waarde klopt vrij aardig met die, welke door mij in de praktijk gemeten werd. Neemt men een oogenblik aan, dat als eindtemperatuur 300° C bereikt wordt, dan zou als gemiddelde temperatuur kunnen worden aangenomen:

$$\frac{300 - 45}{2,3 \times \log \frac{300}{45}} = \frac{255}{2,3 \log 6,67} = \frac{255}{1,894} = 134,6^\circ \text{ C.}$$

Nu is het uitermate lastig bij deze temperatuur de waarde van de viscositeit te schatten; immers bepalen kan men deze bij bovengenoemde temperatuur niet meer.

¹⁾ Zie BROWNLEE en COBURN. Oil and Gas J. 22, p. 90 (8 Nov. 1923).

Schat men deze waarde op ca. 60 centipoises¹⁾, dan moet voor het berekenen van de waarde van $\frac{D v s}{z}$ ook nog de snelheid bekend zijn.

Bij de „topping”-installatie zal blijken, dat bij 140° C ca. 3% van de Panuco afgedestilleerd werd. Neemt men voor het moleculair gewicht van deze „getopte” benzine een gemiddelde waarde aan van 128 (n.l. dat van C₉H₂₀), dan hebben 128 g bij 0° C en 760 mm kwik een volume van 22,4 liter.

Per m³=ca. 1000 kg olie is er verdampt 30 kg, die bij 135° C een volume hebben van $\frac{22,4 \times 30}{128} \times \frac{135 \times 273}{273} = 7,85$ m³. Het totale volume zou dan kunnen bedragen 0,97 + 7,85 = 8,82 m³. In plaats van 50 m³ zouden dan 50 × 8,82 m³ per 24 uur doorstromen, waardoor de snelheid 8,82 maal zoo groot zal worden, d.w.z. 0,11 × 8,82 = 0,97 m/sec.

Natuurlijk is deze geheele redeneering vrij speculatief, doch geheel van belang ontbloot is ze toch niet.

De waarde van $\frac{D v s}{z}$ wordt dan $\frac{8,1 \times 0,93 \times 97}{2,54 \times 60 \times 30} = 0,16$.

Deze waarde ligt juist in het gebied der niet-stabiele beweging. Nemen we aan, dat er bij die temperatuur niets verdampt is, dan blijft de snelheid 0,11 m/sec en de waarde van het Reynolds' getal wordt $\frac{0,16 \times 0,11}{0,97} = 0,018$, hetwelk in het laminair gebied ligt.

Het punt, waarop de olie een temperatuur van ca. 135° C bereikt, is dan zelfs volgens schatting nog niet de plaats, waar de beweging van parallelstreaming in turbulentie overgaat. Waar dit werkelijk geschiedt, daarover bestaat niet de minste zekerheid. Immers treden er in de formule, waaruit men den streamingstoestand tracht te berekenen, grootheden op, die men slechts kan schatten, en al had men volkomen zekerheid ten aanzien van die grootheden, dan is het nog onbekend, hoe groot de invloed is van de verbindingbogen der buizen. Immers bochten in leidingen beïnvloeden de plaats in de buizen, waar de eene streamingstoestand in de andere overgaat.

Nemen we evenwel aan, dat deze temperatuur niet veel van de

¹⁾ Zie BROWNLEE en COBURN, Oil and Gas J. 22 p. 90 (8 Nov. 1923).

goede afwijkt, dan is dus het geheele stuk der leiding, waarin de olie van ca. 50° tot 135° C verwarmd wordt, voor een economische warmte-overdracht verloren, juist door het feit, dat er tot dit punt geen turbulentie heerscht.

De temperatuurstijging in dit gebied is dus langzaam, zoodat voor het verwarmen tot 300° C een naar verhouding kleiner verwarmend oppervlak overblijft, waardoor de warmte-overgangscoëfficiënt op dit traject groot wordt. Hierdoor zou dus, al is de strooming juist turbulent, een oververhitting kunnen optreden. Groot is dit gevaar niet, want door gasanalyses van een permanent gas, dat na gefractioneerde condensatie van de verhitte olie overbleef, kon geen zwavelwaterstof aangetoond worden.

Daar van het temperatuurverloop der olie niets bekend is, is dus een bepaling van de warmte-overgangscoëfficiënt voor een bepaald gedeelte van het buizenstelsel niet goed mogelijk. De gemiddelde doorgangscöefficient is voor de geheele voor-verhittings slang wel te bepalen. Uit de tabel van de opbrengsten bij de destillatie kan men nagaan, dat, als een asfalt met een smeltpunt tusschen 40° en 50° K.S. gemaakt wordt, in de voorverhittings slang een eindtemperatuur bereikt wordt van 300° C.

Bij deze temperatuur kan men nagaan, dat globaal genomen (het verlies meegerekend) ca. 14% afgedestilleerd wordt. Voor 14% van de per etmaal te verwerken 50 m³ moet dus de verdampingswarmte worden toegevoerd, dit is per uur voor een hoeveelheid van

$\frac{7}{24}$ m³ = 291 liter. De door de olie opgenomen hoeveelheid warmte bedraagt derhalve per uur $2082 \times 0,985 \times 0,5 \times (300 - 55)$ kcal = 251 300 kcal aan vloeistofwarmte en $291 \times 0,985 \times 80$ kcal = 22 900 kcal aan verdampingswarmte, dus totaal ca. 274 000 kcal. Aangezien het verwarmend oppervlak 30,4 m² bedraagt en de rookgassen van 625° tot 325° C afkoelen, waarbij de olie van 55° tot 300° C wordt verwarmd, bedraagt het gemiddelde temperatuurverschil:

$$\frac{(625 - 300) - (325 - 55)}{2,3 \log \frac{325}{270}} = \frac{55}{2,3 \times 0,0804} = 297,5^\circ \text{ C.}$$

De warmte-doorgangscöefficient bedraagt dus $\frac{274\,000}{30,4 \times 297,5} = 30,3$ kcal/m². uur.graad C.

Er mag hier aan herinnerd worden, dat voor de installatie van Dr. LEDERER door LESLIE een warmte-doorgangscoefficiënt gevonden werd van ca. 0,45 B.t.u./ft².uurgraadFahrenheit, hetgeen in metrische eenheden omgerekend $\frac{45}{100} \times \frac{1}{4} \times \frac{9}{5} \times \frac{100}{9} = \frac{9}{4}$ kcal/m².uur.graad C bedraagt. Hieruit blijkt al heel duidelijk het verschil tusschen deze beide installaties.

Interessant is het de pijplengten enz. der twee installaties te vergelijken. Er werd bij de Lederer-installatie ¹⁾, zooals uit het historisch overzicht gebleken is, gebruik gemaakt van een Foster-olieverhitter. Daar een oven per 24 uur 3000 vaten = 480 m³ moest verwerken, was deze opgebouwd uit een 345 m lange pijp met een diameter van 10 cm en met een uitwendig oppervlak van 1260 m². Dit groote oppervlak wordt veroorzaakt door den eigenaardigen vorm van de Foster-pijp.

Rekent men dit bedrag om voor een Deutsche installatie, wat wel is waar niet geheel toelaatbaar is, dan blijkt, dat het oppervlak van het buizensysteem bij den Duitschen oven 131 m² in plaats van 30,4 m² had moeten zijn. Het voordeel van het geribde oppervlak blijkt vooral uit de verschillende pijplengten. Terwijl deze voor de Deutsche installatie 150 m bedraagt, is de Amerikaansche 345 m lang; de verhouding is dus als 1 : 2,3. De verhouding der oppervlakken is als 1 : 41.

Was de Deutsche installatie opgebouwd uit gladde pijpen met een oppervlak der buizen van 131 m², dan had de pijplengte aanzienlijk langer moeten zijn. Men moet immers bedenken, dat het nadeel der Deutsche installatie ook gelegen is in het feit, dat van iedere pijplengte van 2,2 m, er slechts 1,6 m verwarmd worden. Daarom zouden 290 pijpen noodig geweest zijn, die een gezamenlijke lengte vertegenwoordigen van 290 × 2,2 m = 638 m. Ook de snelheid was bij de Amerikaansche installatie geheel anders, n.l. 0,69 m/sec.

Een ander nadeel van de Deutsche installatie is, dat de temperatuur der schoorsteengassen vrij hoog is; dit is evenwel ook bij LEDERER het geval.

Een beschouwing van de warmte-overdracht in de hoofdslang kan in het geheel niet diepgaand zijn, daar van de viscositeit bij deze hooge temperaturen al heel weinig bekend is. Bovendien krijgt men

¹⁾ p. 41.

daar met een grooter percentage warmte te maken, hetwelk voor de verdamping noodig is.

Of er nu werkelijk verdamping optreedt, of dat een groot gedeelte van de gassen in de heete olie opgelost blijft, is onbekend. De Amerikanen spreken gaarne over een schuim, dat door de buizen stroomt. Afgezien van het feit, dat dit schuim niet geconstateerd is, weet men dan in het geheel niet hoe zoo'n mengsel zich bij strooming en verhitting zal gedragen¹⁾.

Hoe groot is de hoeveelheid olie, die in de hoofdslang moet verhit worden? Van de hoeveelheid van 50 m³, die in kouden toestand door de eerste slang stroomt en waarvan 7 m³ vloeistof in damp overgaat, komt dus een hoeveelheid van 43 m³ (gemeten bij een temperatuur van 50° C) de tweede slang binnen.

Het soortelijk gewicht van het koude residu is zeker boven 1, terwijl dit bij 250° C, volgens de grafiek in het Technologic Paper, no. 77, van het U. S. Bureau of Standards, 0,865 bedraagt.

Het volume, dat door de buizen van de hoofdslang stroomt, bedraagt dus $\frac{43}{0,865} = 49,7$ m³, wat praktisch met het oude volume overeenkomt, zoodat ook de voor de eerste slang berekende snelheid geldt.

Hoewel de olie op een temperatuur van 300° C in den ersten dampafscheider wordt binnengelaten, is een temperatuur van 250° C aangenomen, omdat hierin natuurlijk een afkoeling optreedt, die voortgaat gedurende het transport der olie van den wachtbak door de pomp naar de hoofdslang. Deze temperatuur is een schatting, daar ze, nadat de olie den dampafscheider verlaten heeft, nergens gemeten kan worden. De temperatuur onder aan den dampafscheider bedraagt ca. 280° C.

Er vindt in de hoofdslang een verhitting plaats van ca. 250° C tot ca. 400° C. Bij hoog smeltende asfalten werden temperaturen tot 420° C gemeten, terwijl deze temperatuur bij het destilleeren van ruwe olie gemengd met lichte smeerolie tot 440° C kon stijgen. Ter hoogte van de eerste laag buizen bedroeg de rookgas-temperatuur 650° en bij de achtste laag 430° C.

¹⁾ Voor lage temperaturen kan waarschijnlijk de overweging gelden, dat er in den buizenoven geen damp ontstaat, daar pas na het inblazen van oververhitten stoom damp-ontwikkeling plaats heeft. Dit is tevens een bewijs, dat gedurende den korten verhittingstijd in den oven geen gelegenheid tot het aanvoeren van de verdampingswarmte bestaat.

Aangenomen is een temperatuur van de rookgassen bij de tiende laag van 410° C. Als gemiddeld temperatuurverschil is nu de volgende temperatuur te berekenen:

$$\frac{(650 - 250) - (410 - 400)}{2,3 \log \frac{650 - 250}{10}} = \frac{390}{3,68} = 106^\circ \text{ C.}$$

De 60 pijpen van de hoofdslang hebben een verwarmend oppervlak van 26,8 m². Bij deze verhitting werd volgens de destillatie-tabel ongeveer 27,2% afgedestilleerd ¹⁾).

Met de verliezen meegerekend zal verder een verdamping van 29% aangenomen worden. Totaal wordt er dan per uur verdampt $\frac{43000 \times 0,29}{24}$ kg.

In totaal bedraagt dan de toegevoerde warmte:

$$\frac{43000 \times 0,5 \times (400 - 250) + 43000 \times 0,29 \times 80}{24} \text{ kcal,}$$

zoodat de warmte-doorgangscoefficiënt bedraagt:

$$\frac{43000 \times 0,5 \times (400 - 250) + 43000 \times 0,29 \times 80}{24 \times 106 \times 26,8} = 62 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{uur} \cdot \text{graad C.}$$

Deze waarde wordt zoo buitengewoon groot door het kleine gemiddelde temperatuurverschil.

De voorgaande constructies brachten mij op de gedachte of wellicht een verbetering in de installatie te bereiken zou zijn, door op de heetste plaatsen der olie de warmte alleen door convectie te laten opnemen.

In plaats van de eenvoudige constructie van BROIDO, welke eenige buizen voor watercirculatie in den oven plaatst, waarmede de kwestie van de stoomvorming natuurlijk nog niet is opgelost, denke men zich voor of onder den olieverhitter een *stoomketel*, b.v. een waterpijpketel, waardoor het grootste gedeelte der stralende warmte weggenomen wordt, voordat de rookgassen de pijpen bereiken, waar de olie doorheen stroomt.

Onder deze gezichtspunten kan men ertoe overgaan een voorloopige berekening van een dergelijke installatie te maken.

Uitgegaan is van een capaciteit der olie-verhittingsinstallatie van

¹⁾ Zie tabel bij de Borrmann-installatie, p. 132.

80 ton per dag en een verdamping van 50%. Dan is per uur voor de verhitting van de olie van 50°—420° C noodig:

$$\frac{80}{24} \times 1000 \times 0,5 \times 370 = 616\ 666 \text{ kcal voor de vloeistof en}$$

$$\frac{80}{24} \times 1000 \times 80 \times 0,5 = 133\ 333 \text{ kcal voor de dampvorming,}$$

$$\text{totaal} = 749\ 999 \text{ kcal.}$$

Hierbij is uitgegaan van een s.w. voor de vloeistof van 0,5, van een verdampingswarmte van 80 kcal en van een temperatuurstijging der olie van 370° C.

Houdt men rekening met een verlies aan warmte van 5%, dan heeft men dus aan de olie 787 500 kcal over te dragen.

Nemen we nu voor een oogenblik aan, dat de rookgassen op een temperatuur van 600° C met de olie in aanraking komen, en dat ze den schoorsteen ingaan op een temperatuur van 200° C, wat bij natuurlijke trek zeer goed kan, dan is er een bruikbaar temperatuurverval van 400° C.

Aangezien 787 500 kcal toegevoerd moeten worden, is de hoeveelheid daartoe noodige rookgassen globaal bekend.

De hoeveelheid rookgassen, ontstaan uit een hoeveelheid B kg steenkool, die per uur verbrand wordt, bedraagt B (1 + uL_{th}) kg. Hierin is u de luchtfactor en L_{th} de theoretische hoeveelheid lucht noodig voor de verbranding. Verder stellen we de s.w. der rookgassen c_p. De warmtecapaciteit der rookgassen, gedeeld op de totaal benodigde hoeveelheid warmte, geeft als quotient het beschikbare

$$\text{temperatuurverval: } 400 = \frac{787\ 500}{B(1 + uL_{th})c_p} = \frac{787\ 500}{B(1 + 1,6 \times 10,8)0,26} \text{ of}$$

B = 415 kg/uur. Met deze gewenschte gegevens kan men er toe overgaan het V.O. van het olie-verhittingsysteem te gaan berekenen.

Daarbij zal allereerst gebruik gemaakt worden van de cijfers verstrekt door BROIDO in een artikel, gepubliceerd in Nat. Petr. News., Bd. 16, p. 43 (1 Sept. 1926) en in Mechanical Eng., Juni 1926.

In een grafiek staat daar de warmte-overgangscoefficiënt in afhankelijkheid van de oliesnelheid uitgezet.

Allereerst zal nu de snelheid in de buizen berekend worden, aannemende, dat van pijpen met 2³/₈ inch uitwendigen diameter en een wanddikte van 1/4 inch gebruik gemaakt wordt. De inwendige diameter is dus 1⁷/₈ inch = 4,67 cm, de doorsnede 0,00178 m².

Hieruit volgt voor de stroomsnelheid $\frac{80}{24 \times 3600 \times 0,00178} = 0,52 \text{ m/sec} = 1,7 \text{ ft/sec}$. Verder volgt uit de grafiek, dat de overgangscoefficiënt $60 \text{ B.t.u./ft}^2\text{.uur.graad Fahrenheit}$ bedraagt. Omgekeerd in metrische eenheden bedraagt dit ca. $300 \text{ kcal/m}^2\text{.uur.graad Celsius}$.

Bedenken we, dat deze waarde waarschijnlijk aan den hoogen kant is, omdat ze uit proeven gevonden werd, waarbij de olietemperaturen tusschen 315° C en 485° C lagen, ten gevolge waarvan een heftige turbulentie en dus een gunstige warmte-overgang plaats heeft, dan vindt men een V.O., dat naar alle waarschijnlijkheid te klein wordt.

Daarom is de berekening ook gemaakt met de cijfers, die verkregen waren uit eigen metingen. Hierbij moet men echter bedenken, dat de stroomsnelheid van de olie bij deze proeven eenige malen kleiner was dan die voor BRIDO's grafiek geldt, zoodat men twee verwarmde oppervlakken krijgt, die niet direct vergelijkbaar zijn. Beter is te spreken van de twee oppervlakken, die men noodig heeft, als men volgens beide systemen werkt.

Neemt men tegenstroom aan tusschen rookgassen en olie, dan blijkt het gemiddelde temperatuurverschil te zijn:

$$\frac{(600 - 420) - (200 - 50)}{\ln \frac{600 - 420}{200 - 50}} = \frac{30}{0,18} = 165^\circ \text{ C.}$$

Het verwarmend oppervlak volgt dan uit de volgende formule:

$$V = \frac{Q}{k\theta_m} = \frac{75\,000}{300 \times 165} = 15 \text{ m}^2,$$

waarin: Q = hoeveelheid toe te voeren warmte, θ_m = gemiddeld temperatuurverschil, V = verwarmend oppervlak, k = doorgangscoefficiënt.

De waarden uit den Duitschen oven zijn daarom niet bruikbaar, omdat ze gevonden zijn bij den oven, waarbij de olie in twee trappen verhit wordt.

De lage waarde van ca. $30 \text{ kcal/m}^2\text{.uur.graad C}^1)$ geldt zeker niet, terwijl de andere waarde²⁾ m. i. wel een te hoog gemiddelde zal zijn voor een verhitting in één trap.

¹⁾ Zie p. 113.

²⁾ Zie p. 116.

De orde van grootte is in elk geval geringer dan bij BROIDO, maar dit ligt waarschijnlijk aan de snelheid van de olie.

Neemt men een gemiddelde aan van 45 kcal/m².uur.graad C, dan zou een verwarmend oppervlak van $\frac{750\ 000}{165 \times 45} = 101$ m² noodig zijn.

De berekening van het gedeelte van de installatie, waarin stoom geproduceerd wordt, geschiedt als volgt:

Hierboven werd reeds voor B, het aantal kg verstoekte kolen per uur, een waarde van 415 kg gevonden. Uit deze B volgt, na het kiezen van

het type rooster, dat het roosteroppervlak $\frac{B}{\text{roosterbelasting in kg/m}^2.\text{uur}}$ bedraagt.

Ik heb voor de installatie een waterpijpketel met kettingrooster gekozen, omdat dit een gemakkelijk te forceeren ketelinstallatie is en omdat met een kettingrooster de verbrandingscontrôle gemakkelijker gaat.

Om nu het gedeelte der warmte te becijferen, hetwelk door convectorie op den waterpijpketel wordt overgedragen, is het noodig de verbrandingstemperatuur der rookgassen te kennen.

Gebruikt wordt hier een formule, waarmede men een temperatuur vindt, die ontstaat, als men de stralende warmte reeds afgegeven denkt.

De redeneering is als volgt:

Van de beschikbare verbrandingswarmte c_p wordt een gedeelte door straling en een ander gedeelte door convectorie aan het verwarmend oppervlak afgegeven. Voor de berekening der roostertemperatuur komt het eerste gedeelte niet in aanmerking; stelt men dit op σc_b ,

dan geldt hiervoor de formule $t_r = t_l + \frac{\eta_2(1-\sigma)c_b}{(1+uL_{th})c_p}$.

Hierin is η_2 het nuttig effect van het rooster. De verliezen, die het nuttig effect verkleinen, bestaan uit onverbrande kool, die in de asch terecht komt, uitstraling naar buiten en onverbrande producten in de gassen. Voor η_2 kan een factor 0,95—0,98 aangenomen worden, terwijl σ bij een ondergebouwd rooster ongeveer 0,23 wordt.

Voor c_b , de verbrandingswarmte der kool, is 7300 kcal/kg genomen; t_b = temperatuur der verbrandingslucht en c_p = s.w. der gassen, waarvoor globaal = 0,25—0,26 aangenomen kan worden.

De andere grootheden in de formule zijn bekend, n.l. $u=1,6$ en $L_{th}=10,8$.

De roostertemperatuur wordt dus:

$$t_r = 15 + \frac{0,95 \times 7300 \times 0,77}{(1 + 1,61 \times 0,8)0,26} = 15 + 1123 = 1138^\circ \text{C}.$$

Deze temperatuur, die vrij laag is, kan hoger worden door een gunstigeren luchtfactor en door een kool met een hogere verbrandingswarmte.

Het beschikbare temperatuurverval is dus $1140 - 600 = 540^\circ \text{C}$. Aan den ketel wordt dan door convectie afgegeven: $Q = B(1 + uL_{th})c_p \times 540 = 415(1 + 1,6 \times 10,8)0,26 \times 540 = 1\ 064\ 500 \text{ kcal}$.

Het verdient aanbeveling van deze hoeveelheid b.v. 5% voor verlies af te trekken, zoodat $1\ 011\ 275 \text{ kcal}$ door convectie overgebracht worden.

Het aantal kcal overgebracht door straling bedraagt volgens definitie $0,23 \times 7300 \times 415 = 696\ 785$.

Totaal zijn dus voor de stoomvorming beschikbaar $1\ 708\ 060 \text{ kcal}$. Bij een aanname van een stoomdruk van 8 at, is de overeenkomstige temperatuur 175°C , terwijl dan voor de verdamping noodig zijn $662,5 \text{ kcal}$.

Dit aantal kcal is noodig, als men van water van 0°C uitgaat.

Indien men uitgaat van een voedingswater-temperatuur van 30°C , bedraagt het aantal toegevoerde kcal per kg water $632,5 \text{ kcal}$.

Geproduceerd kan dus worden $\frac{1\ 708\ 060}{633} = 2700 \text{ kg}$ stoom per uur.

Het gemiddeld temperatuurverschil tusschen rookgassen en water

bedraagt $\frac{965 - 425}{2,3 \log \frac{965}{425}} = \frac{540}{0,819} = \text{ca. } 660^\circ \text{C}$.

Rekent men met een warmte-doorgangscoefficiënt van $k = 23 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{uur} \cdot \text{graad C}$, dan heeft men als verwarmend oppervlak noodig:

$$\frac{1\ 708\ 060}{23 \times 660} = \text{ca. } 113 \text{ m}^2.$$

Bij een roosterbelasting van $100 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{uur}$, hetwelk met een kettingrooster goed mogelijk is, komt men tot een R.O. van $\frac{415}{100} = 4,15 \text{ m}^2$.

Willen we nu een balans opmaken, dan komt men tot de volgende warmteverdeeling. De warmte, die uit 415 kg steenkool vrij kan

komen, bedraagt 3 029 500 kcal. In den stoom worden opgenomen 23% door straling en $\frac{1\ 011\ 275}{30\ 295} = 33,3\%$ door convectie, hetgeen een totaal bedrag uitmaakt van 56,3%. In de olie worden opgenomen 587 500 kcal = 26%. Het schoorsteenverlies is globaal 13% groot.

Deze eenvoudige berekening leert ons, dat onder de gekozen omstandigheden meer dan de helft der warmte in den stoom terecht komt. De gewichtsverhouding van stoom tot te verhitten olie wordt nu 2500 : 3330, een verhouding, die te groot is wat het stoomgedeelte betreft¹⁾, als men den buizenoven los van het geheele bedrijf in de raffinaderij beschouwt.

Gaat men uit van de gedachte, dat de ketel bij den buizenoven alleen de bij de destillatie noodige stoom produceeren moet, dan staat men voor een nieuwe keuze, n.l. hoe hoog men de temperatuur der rookgassen wil aannemen op het oogenblik, dat ze den olie-verhitter bereiken. Neemt men hiervoor evenals BROIDO een temperatuur van 820° C, dan slinkt daardoor de door convectie aan het water overgedragen hoeveelheid warmte. Het nuttige temperatuurverval van den olieverhitter wordt nu 820 — 200 = 620° C in plaats van 400° C, waardoor de hoeveelheid steenkool daalt van 415 tot

$$B = \frac{787\ 500}{620 \times 4,75} = 267 \text{ kg.}$$

Zodoende worden door convectie aan den stoom afgegeven: $267 \times 4,75 \times 320 = 405\ 840$ kcal of, na aftrek van 5% verlies, 385000 kcal.

Totaal worden dus in den stoom opgenomen $0,23 \times 7300 \times 267 + 385\ 000 = 833\ 000$ kcal = 43% der totaal in de kool beschikbare warmte.

De door de olie opgenomen warmte, bedraagt $\frac{787\ 500}{267 \times 73} = 40,4\%$,

terwijl het schoorsteenverlies $\frac{257 \times 4,75 \times 200}{267 \times 73} = 13\%$ bedraagt.

De verhouding van de geproduceerde hoeveelheid stoom tot verhitte olie is nu ook gunstiger geworden, n.l. 1320 : 3330.

Het verwarmend oppervlak voor den ketel wordt nu natuurlijk ook anders. Het gemiddeld temperatuurverschil tusschen rookgassen

¹⁾ BORRMANN geeft b.v. een stoomverbruik op van 26% van het gewicht der verhitte olie. Z. Petroleum 20, p. 1420 (1924).

en water bedraagt nu 797° C, zoodat het verwarmend oppervlak wordt $\frac{833\ 000}{23 \times 797} = 45,4\text{ m}^2$.

Bovengenoemde globale berekeningen laten zien, dat het consequent doorvoeren van de o. a. door BROIDO gepropageerde idee tot een *bruikbare installatie* leidt.

Immers gecompliceerd behoeft de combinatie van de twee verhitters niet te zijn, daar men ze achter elkaar kan zetten. Verder vervalt ook het bezwaar, dat de voor de stoom benodigde ketel zoo klein wordt, daar de buizenovens steeds grooter capaciteit krijgen.

Hierdoor verliest tevens het bezwaar van een gedecentraliseerde stoomproductie, wat in een raffinaderij niet zoo erg is, aan kracht.

ONDERZOEK DER BIJ DE BORRMANN-DESTILLATIE GEVORMDE PRODUCTEN.

a. Onderzoek der destillaten.

BORRMANN is waarschijnlijk de eerste geweest, die een destillatie-inrichting, voorzien van een buizenoven, gebouwd heeft, welke geschikt is voor het verkrijgen van smeerolie-fracties. In zijn artikel in het „Zeitschrift Petroleum“ Bd. 20, blz. 1417 (1924), treft ons bij zijn beschouwing der continue keteldestillatie het harde oordeel, dat over een dergelijke inrichting geveld wordt, n.l.:

„Diese Art der Verarbeitung ist unwirtschaftlich und gefährlich und hat in Zeitalter der modernen Technik keine Daseinsberechtigung mehr.“

Afgezien van de ontegenzeggelijk juiste argumenten: 1^e. dat men zeer groote hoeveelheden brandbare vloeistoffen op hooge temperatuur brengt, wat gevaarlijk is, en 2^e. dat het nuttig effect van een dergelijke installatie niet zoo hoog is als het bij een buizenoven zijn kan, leerde een beschouwing der bestaande installaties, welke gebruik maken van buizenovens, dat men het onder alle omstandigheden vermeden heeft zeer visceuse smeerolie met behulp van zulke installaties te produceeren¹⁾.

Er werd hiervóór reeds de aandacht gevestigd op het feit²⁾, dat bij de destillatie van 95% van een vrij lichte olie temperaturen

¹⁾ Hierin begint verandering te komen, door het gebruik van onder vacuum werkende installaties.

²⁾ Zie pag. 49.

(van ca. 450° C) noodig waren, gelijk aan die, welke in een Crosskraak-installatie optreden.

Men kan niet altijd die constructie gebruiken, welke van het standpunt van den werktuigkundige de meest economische is. Tè veel geeft de chemische geaardheid der grondstof bij de destillatie den doorslag (zie b.v. de destillatie van de Powell ruwe olie ¹⁾ door de Pure Oil Company en de Pennsylvanische olie door LACKMAN ²⁾).

In het algemeen gesproken is een verhittingsduur van eenige minuten op hoogere temperatuur te verkiezen boven een verhitting gedurende eenige dagen op lagere temperatuur. Hierop is indertijd nog gewezen door H. I. WATERMAN en J. N. J. PERQUIN ³⁾, die paraffine in dampfase door een op 450° C verhitte spiraal leidden. Hierbij trad geen kalking op, hetwelk werd toegeschreven aan den zeer korten verhittingsduur (4 sec).

In de passage van BORRMANN's artikel: „Es ist bekannt, dasz z. B. die Oele eine kurze hohe Erhitzung viel besser als eine lang andauernde auf niedrigere Temperatur ertragen“, ligt reeds een verweer tegen het verwijt, dat bij destillatie in buizenovens hoogere temperaturen gebruikt worden dan bij een keteldestillatie met en zonder vacuum. Te controleeren is een zoo algemeen gestelde bewering zeer slecht. De cijfers dienaangaande uit het bedrijf zijn niet voor vergelijking vatbaar. Immers wordt, in het geval van verhitting in den buizenoven, de geheele ruwe olie op hooge temperatuur gebracht. In de keteldestillatie is, wanneer de hooge temperatuur bereikt wordt, reeds een groot gedeelte afgedestilleerd, en wordt dus een residu aan kalking onderworpen. De conclusie van BORRMANN, dat de voorzichtige behandeling één der groote voordeelen van het procédé is, moet men dus met het noodige voorbehoud in beschouwing nemen.

Figuur 3 ⁴⁾ geeft een schets van de destillatie-inrichting, welke berekend was om 50 ton ruwe olie per 24 uur tot op asfalt te verwerken. De destillaten worden in 15 fracties opgevangen, die continu gekoeld worden en in de reservoirs loopen. De verhitting gebeurt in twee trappen. Na de eerste verhitting worden de lichte fracties, n.l. benzine, petroleum en een deel van de gasolie, afgedes-

¹⁾ Zie p. 50.

²⁾ Zie p. 52.

³⁾ J. Inst. Petr. Technol. 11, p. 36 (1925).

„ „ „ 13, p. 422 (1927).

⁴⁾ Zie uitslaande figuur achter in dit proefschrift.

tilleerd. Daarna gaat het residu voor een tweeden keer door een verhittings-inrichting, waarbij asfalt als residu ontstaat. De eerste destillatie-inrichting omvat de kolonnes A tot en met E en den condensator K_I, terwijl voor de verdere destillatie de kolonnes F tot en met J en de condensator K_{II} noodig zijn. De ruwe olie loopt vanuit een voorraadreservoir naar de pomp P_I, welke ze door de voorverwarmingsslang drukt. Hierbij wordt het mengsel zoo hoog verhit, dat, wanneer het in den dampafscheider A komt, gasolie, petroleum en benzine afgescheiden worden. Boven op de kolonnes staan waterkoelers, waardoor het mogelijk wordt invloed op de temperatuur van den damp, die de kolonne verlaat, uit te oefenen. Zooals men ziet, levert kolonne C twee petroleum-fracties, kolonne D en E leveren ieder een benzine-fractie, terwijl in den koeler K_I een lichte benzine neerslaat.

Het residu uit kolonne A loopt naar een voorraadreservoir R_{II}, voorzien van een vlotter. De pomp P_{III} perst de heete olie direct van daar in de tweede slang, waarin de olie op hogere temperatuur gebracht wordt. Het damp- en vloeistofmengsel wordt dan in de kolonne F gebracht, waar de scheiding tusschen damp en vloeistof plaats heeft. De destillatie in deze kolonne wordt bevorderd door het inblazen van oververhitten stoom, welke in den oververhitter U verhit wordt en op de plaats d in den dampafscheider wordt geblazen.

BORRMANN voegt er aan toe, dat door een goede regeling van de hoeveelheid stoom het smeltpunt van de aflopende asfalt binnen wijde grenzen veranderd kan worden. Zonder twijfel is dit zoo; maar een asfalt met een smeltpunt volgens KRÄMER-SARNOW¹⁾ van 120° C, zooals hij dat opgeeft, is in de praktijk onmogelijk te bereiken. Deze opgave is minstens 50° C te hoog.

Vormt zich bij de destillatie cylinderolie, dan kan deze reeds uit kolonne F worden afgetapt. In het normale bedrijf had dit bijna nooit plaats, daar alleen bij zeer hooge temperatuur deze kolonne een dergelijk product leverde. In de verdere kolonnes slaat dan achtereenvolgens machine-olie, spindelolie, gasolie en een z.g.n. kraakolie of „Putzöl” neer. Hoe deze destillaten er in werkelijkheid uitzagen, wordt hierachter vermeld.

Ook deze kolonnes zijn van terugvloeikoelers voorzien. Door een goede regeling beweert BORRMANN de ontvlammingstemperaturen

¹⁾ Verder als K.S. afgekort.

en kookgrenzen van zijn producten in de hand te hebben. In de praktijk bleek een goede regeling van de kolonnes niet best te gaan, daar het koelwater er te koud voor was. Hier deed zich m. i. duidelijk het gemis van de soepelere oliekoeling gevoelen. Ook het gebruik van de waterkoelers als luchtkoelers voldeed niet geheel.

Ontegengesteld kan men door het opendraaien van een rooster zorgen, dat koude lucht langs de buizen gezogen wordt, waardoor de olie stroomt. Toch is een dergelijke regeling onregelmatig en niet gevoelig. Bovendien zitten de roosters zeer hoog, zoodat men pas in het uiterste geval iets aan den roosterstand zal gaan veranderen.

Een automatisch werkende oliekoeler zou m. i. veel betere resultaten opleveren.

De verhitting van den buizenoven geschiedde vroeger met generatorgas. Toen evenwel de installatie uitgebreid werd, is deze methode van verhitting verlaten en heeft men oliebranders aangebracht, waarin teerolie verstoekt werd. Deze laatsten gaven een meer regelmatige verhitting dan de eenvoudige generator, en regelmatigheid is bij een dergelijke destillatie-inrichting hoofdzaak. Als voordelen der installatie worden door BORRMANN opgesomd:

1^e. hogere olie-opbrengst; 2^e. lager stolpunt der destillaten; 3^e. heldere kleur der destillaten; 4^e. gemakkelijker raffineerbaarheid der destillaten; 5^e. geen tusschenproducten, maar scherp gescheiden fracties; 6^e. geen brandgevaar, daar slechts een kleine hoeveelheid tegelijk verhit wordt; 7^e. geen aparte ontwatering der ruwe olie; 8^e. automatisch werken der installatie, zoodat alleen contrôle noodig is; 9^e. gering verbruik aan warmte en koelwater; 10^e. geringe aanleg en bedrijfskosten; 11^e. geringe plaatsruimte voor de opstelling der apparaten; 12^e. geen last voor de omliggende bewoners door dampen of afvalwater.

Veel van deze argumenten verliezen in het dagelijksch bedrijf hun waarde. Immers zeer dikwijls wordt bij de destillatie van Panuco op asphalt de opdracht gegeven de werkwijze plotseling te veranderen en een materiaal met een ander smeltpunt te maken, waardoor de argumenten no. 5 en 8 hun waarde verliezen.

Kritiek op aanschaffings- en bedrijfskosten valt buiten het kader der bespreking, zoodat een bespreking van no. 10 vervalt ¹⁾.

¹⁾ Ook viel de bouw in een tijd van groote valutaschommelingen, zoodat daardoor kostencijfers waardeloos worden.

Waarop het laatste voordeel (no. 12) berust, is onbekend. De geur enz., die optreedt bij de verwerking onder deze omstandigheden, is zeker niet minder dan bij andere methoden. Deze is hoofdzakelijk het gevolg van de bij de destillatie optredende gassen, waaronder zich H_2S bevindt. Ofschoon de gassen in het ketelhuis verbrand werden, konden daarmee toch niet alle onaangename geuren worden weggenomen.

Dat de met deze installatie gewonnen destillaten zich gemakkelijker zouden laten raffineeren, is mij niet bekend. De destillaten, die van de keteldestillatie kwamen, werden in eenige ruw-gescheiden fracties opgevangen en later, wanneer een voldoende hoeveelheid daarvan aanwezig was, in de Borrmann-installatie aan herdestillatie onderworpen, zoodat een vergelijking over de raffineerbaarheid niet is te geven.

Wat het watervrij zijn der destillaten betreft, dit is praktisch juist; dat ze helder van kleur waren, klopte in de meeste gevallen. Het onder no. 6 en no. 7 genoemde geldt voor iedere destillatie in buizenovens, terwijl ook het onder no. 11 vermelde argument, behalve voor de Borrmann-installatie, ook voor iedere goed geconstrueerde buizenoven opgaat.

In het voorbeeld van BORRMANN werden 3000 ton Mexicaansche ruwe olie verwerkt, waarvan na destillatie 50% asfalt verkregen werd. De opbrengst was als volgt:

	%	Ontvl.temp. O.Kroes.	s.g.	visc.°E	Stolp.
Benzine	2		0,750		
Petroleum	5		0,803		
Gasolie	12	83°C	0,870		
Spindelolie	6	158°C	0,910	4 bij 20°C	
Machine-olie 1	10	180°C	0,920	3,5 bij 50°C	-17°C
„ 2	7	220°C	0,935	9 bij 50°C	-16°C
Cylinderolie	5	260°C	0,950	3,6 bij 100°C	-15°C
Cylinderolie	3	305°C	0,960	6,0 bij 100°C	-13,5°C
Asfalt	49,5		smt. 75°K.S.		
Verlies	0,5				
	<u>100%</u>				

Deze opgaven zijn licht geflatteerd. Allereerst is het onmogelijk gedurende langen tijd zulk een hoog smeltende asfalt te maken.

De opgave, als zouden 3000 ton olie op asfalt met een smeltpunt van 75° K.S. zijn afgedestilleerd, is dus in hooge mate misleidend. Ter toetsing van BORRMANN's opgave wil ik deze vergelijken met eigen waarnemingen, verkregen bij de destillatie van Panuco tot op 50% asfaltresidu.

Beschouwt men aan de hand van tabel 1 de eigenschappen der destillaten, als 50% wordt afgedestilleerd, dan blijkt de resulterende asfalt een smeltpunt van 60°—70° K.S. te hebben. Onder de rubriek 60/70 vindt men onder de nos. S₁ t/m. S₇ de eigenschappen der destillaten der z.g.n. „Schweroelseite“, terwijl die der „Leichtoelseite“ met L₁—L₆ aangegeven zijn.

In figuur 3 zijn de uit de installatie te voorschijn tredende producten, te beginnen met de asfalt en afdalend naar de lichtste fracties, met een doorlopende nummering voorzien.

Hierbij dient te worden opgemerkt, dat in den regel uit den dampafscheider F geen oliefractie verkregen werd, zoodat de met 3 aangeduide, uit kolonne G te voorschijn tredende, fractie overeenkomt met S₁ van de tabel 1.

De fracties L₁ tot en met L₆ komen dan overeen met de nos. 10 tot en met 15 van fig. 3.

BORRMANN's ontvlammingstemperaturen zijn alle te hoog. Voor de fractie S₁ van tabel 1, d.w.z. de destillaat-fractie, die uit de eerste kolonne (G) wegvloeit, zal men, zoo op een asfalt tusschen 60° en 70° K.S. gedestilleerd werd, een opgave vinden van een s.g. = 0,965, ontvl.-temp. = 218° C, visc. = 20,6/50° C, Stolp. = -6° C, wat er geheel anders uitziet dan de bovengenoemde opgave.

Dit geldt voor alle destillaten. Naar alle waarschijnlijkheid is een dergelijke balans alleen mogelijk gedurende de eerste dagen, dat een installatie in bedrijf is. Ook het destillatie-verlies bedraagt bij een productie van asfalt met een smeltpunt tusschen 60° en 70° K.S., het materiaal dat het dichtst bij dat van BORRMANN komt, nog 4,79% en niet 0,5%, zooals de opgave luidt.

Voor een nadere toelichting wordt naar de bijgevoegde tabel 1 (p. 128 en 129) verwezen.

In de tabel zijn allereerst opgegeven de temperaturen, die in de verschillende kolonnes gemeten zijn, wanneer asfaltsoorten van verschillend smeltpunt bereid werden. Vier verschillende asfaltsoorten zijn daarbij in de tabel opgenomen, n.l. die met smeltpunten tusschen 30° en 40°, 40° en 50°, 50° en 60° en 60° en 70° K.S.

TABEL

Temperaturen in de verschillende destillatie-kolonnens

Temperaturen Schwer

Asfalt smpt. K.S.	Dampafscheider midden °C	toevoerbuis naar kolonne 1		kolonne 1		toevoerbuis naar kolonne 2	
		boven °C	onder °C	onder °C	boven °C	boven °C	onder °C
30/40	350	330	323	305	295	265	255
40/50	390	373	355	327	290	288	270
50/60	405	380	370	348	335	320	310
60/70	423	400	383	365	362	345	334

Temperaturen Leicht

Asfalt smpt. K.S.	Dampafscheider			toevoerbuis naar kolonne 1	kolonne 1		toevoerbuis naar kolonne 2		kolon
	midden °C	onder °C	boven °C	onder °C	onder °C	boven °C	boven °C	onder °C	onder °C
30/40	275	228	255	242	235	225	223	212	193
40/50	263	282	268	250	250	240	228	175	
50/60	285	230	265	255	230	220	210	200	160
60/70	290	256	273	255	252	245	225	218	187

Asfalt smpt. K.S.	Opbrengsten aan olie.												
	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇
30/40	3,02	2,73	1,12	3,57	1,51	0,41	3,92	1,60	7,46	1,55	6,76	0,58	0,64
40/50	2,73	1,70	1,27	4,65	0,66	1,18	5,28	2,23	9,34	2,23	5,20	0,55	2,31
50/60	2,53	1,31	2,40	2,66	1,21	1,20	4,68	2,32	9,10	2,25	8,26	0,73	2,50
60/70	2,88	1,32	1,14	2,71	1,13	0,36	4,65	4,22	8,52	5,73	6,82	1,71	3,42

Gemiddelden der analyses bij bereiding van

Kolonne	s.g. bij 15° C				ontvlammings temperatuur °C			
	30/40	40/50	50/60	60/70	30/40	40/50	50/60	60/70
L ₁	0,905	0,919	0,898	0,905	105	124	106	109
L ₂	0,884	0,891	0,875	0,881	86	90	81	80
L ₃	0,869	0,877	0,858	0,863	71	71	49	60
L ₄	0,837	0,841	0,816	0,832	43	40	40	35
L ₅	0,790	0,794	0,733	0,758
L ₆	0,745	0,755	0,723	0,738
S ₁	0,941	0,954	0,965	0,965	178	201	212	218
S ₂	0,953	0,953	0,958	0,958	167	191	204	206
S ₃	0,917	0,936	0,945	0,949	133	158	179	188
S ₄	0,908	0,923	0,928	0,935	112	140	170	172
S ₅	0,877	0,878	0,910	0,916	89	95	118	127
S ₆	0,852	0,857	0,877	0,893	63	70	88	102
S ₇	0,805	0,785	0,782	0,805	onder 20	onder 20	onder 20	onder 20

bij bereiding van verschillende asfaltsoorten.

oelsteite (S_{1-7}).

kolonne 2		toevoerbuis naar kolonne 3		kolonne 3		toevoerbuis naar slotkoeler	
onder °C	boven °C	boven °C	onder °C	onder °C	boven °C	boven °C	onder °C
245	223	170	155	145	126		100
255	192	158	140	120	ca. 105		95
298	275	235	209	192	150		100
322	303	268	230	203	187		140

oelsteite (L_{1-6}).

ne 2	toevoerbuis naar kolonne 3		kolonne 3		toevoerbuis naar kolonne 4		kolonne 4	toevoerbuis naar slotkoeler
	boven °C	onder °C	onder °C	boven °C	boven °C	onder °C	onder °C	boven °C
188	177	146	93	73	42		28	32
170	183	155	100	100	97		90	92
175	155	130	95	95	90		85	70
175	177	155	100	100	100	100	75	80

Gemiddelde Temperaturen.

Samen	Asfalt	Verlies in %	olie intrede	L-zijde °C	S-zijde °C	stoom °C
33,87	65,10	1,03		ca. 300	370	280
39,33	56,50	4,17		„ 300	410	280
41,15	51,50	4,35		„ 300	425	302
44,61	50,60	4,79		„ 300	440	333

een asfalt met smpt. 20/30 tot 60/70° K.S.

30/40	viscositeit in °E				stolpunt			
	40/50	50/60	60/70	30/40	40/50	50/60	60/70	
2,5/20	4,0/20	2,2/20	2,5/20	—15 vlb ¹⁾	—15 vlb	—15 vlb	—15 vlb	
....	—15 „	—15 „	—15 „	
....	—15 „	—15 „	—15 „	—15 „	
....	—15 „	—15 „	—15 „	—15 „	
....	
....	
5,5/50	10,3/50	20,3/20	20,6/50	—8	—5	—2	—6	
3,0/50	7,6/50	15,4/50	15,8/50	—12	—6	—4	—3	
3,4/20	2,3/50	4,8/50	6,4/50	—15 vlb	—14	—3	—3	
2,0/20	1,7/50	2,3/50	3,2/50	—15 „	—15 vlb	—15 vlb	—3,5	
1,3/20	1,3/20	2,0/20	2,9/20	—15 „	—15 „	—15 „	—15 vlb	
1,2/20	1,2/20	1,3/20	1,5/20	—15 „	—15 „	—15 „	—15 „	
....	—15 „	—15 „	—15 „	—15 „	

¹⁾ vlb = vloeibaar.

De verschillende temperatuurmeetplaatsen bevinden zich behalve bij den dampafscheider, waar de temperatuur in het midden gemeten wordt, aan het boven- en het benedeneinde van de verbindingsbuizen tusschen de kolonnes, alsmede beneden en bovenaan de kolonnes zelf. Hierdoor wordt het dus mogelijk de temperatuur van het de kolonne binnenkomende damp- en vloeistofmengsel, zoowel als die van het de kolonne verlatende dampmengsel, vast te leggen.

Dit is in tabel 1 gedaan, zoowel voor de z.g.n. „Schweroelseite” als voor de „Leichtoelseite”. Tevens zijn in de tabel opgenomen de opbrengsten aan olie en asfalt. Percentsgewijs is opgegeven, hoeveel olie een bepaalde fractie van de ruwe olie uitmaakte. Dit is niet gelijk aan het percentage, dat in een kolonne gecondenseerd wordt, daar immers uit verschillende kolonnes twee fracties gewonnen worden. Zoo komen b.v. de fracties L_2 en L_3 uit kolonne C en de fracties S_1 en S_2 uit kolonne G.

Het totale percentage, dat van de ruwe olie afgedestilleerd wordt, bedraagt bij de laagst smeltende asfalt 33,87 en neemt toe tot 44,61, als een asfalt met een smeltpunt tusschen 60° en 70° K.S. wordt bereid.

De gemiddelde temperaturen, waarop de olie zoowel als de stoom verhit worden, vindt men tevens in een overzicht samengevat.

Het is duidelijk, dat een maximale temperatuur van 440° C bij de bereiding van asfalt met een smeltpunt tusschen 60° en 70° K.S., al is die ook gedaald tot 423° C, als de olie den dampafscheider binnenkomt, een vrij ernstige kraking ten gevolge kan hebben.

Het laatste gedeelte van de tabel geeft een overzicht van de physieke eigenschappen der oliefracties, zooals het soortelijk gewicht, de ontvlammings temperatuur, de viscositeit in $^\circ$ E en het stolpunt.

Het samenstellen van de tabel biedt nogal veel moeilijkheden, daar bijna nooit constante cijfers te verkrijgen zijn. Bij het beschouwen der gemiddelde waarden uit de tabellen dringt zich dikwijls de vraag op, of men werkelijk van gemiddelde waarden mag spreken.

De eigenschappen van de destillaten hangen van zóóveel factoren af, die zóó dikwijls wisselen, dat men bij het onderzoek van de producten geen tweemaal dezelfde cijfers behoeft te krijgen. Weet men dit, dan heeft het ook strikt genomen geen zin een gemiddelde waarde te berekenen, maar is het beter de gevonden cijfers aan te geven. Men denke zich b.v. het geval, waarbij de destillaten onder-

zocht worden, als op een asfalt met een smeltpunt tusschen 40° en 50° K.S. gedestilleerd wordt. Er kan dus asfalt geproduceerd worden met een smeltpunt van 42° K.S. of met een smeltpunt van 48° K.S.; beide gevallen behooren dan nog onder de rubriek $40^{\circ}/50^{\circ}$ K.S. thuis.

Verder kan het gebeuren, dat de temperatuur, aan den kant waar de zware olie gedestilleerd wordt, een oogenblik te laag is voor het verkrijgen van het gewenschte smeltpunt. Door het inblazen van meer stoom in den dampafscheider zal de destillateur in dit geval trachten het smeltpunt te verhoogen. Aangezien de temperaturen in beide verhittingskamers niet geheel onafhankelijk van elkaar zijn, kan dus b.v. de oventemperatuur aan den kant, waar de lichte olie afgedestilleerd wordt, óók laag geweest zijn, en kunnen de destillaten daar physische constanten hebben, die eigenlijk te laag zijn voor een asfalt met een smeltpunt tusschen 40° en 50° K.S.

Indeeling der resultaten onder een ander gezichtspunt brengt al evenmin een oplossing. De grafieken, die het verloop der destillatie-temperatuur en dat van het s.g. der destillaten weergeven (fig. 4), zeggen toch wel zeer duidelijk, dat het vergelijken der resultaten onder gebruik-making van één maatstaf geen zin heeft. Dit blijkt b.v. duidelijk bij het vergelijken der destillaat-eigenschappen, als een asfalt met een smeltpunt $40^{\circ}/50^{\circ}$ en $50^{\circ}/60^{\circ}$ K.S. bereid wordt.

De s.g. der L.-destillaten zijn bij het produceeren van een asfalt

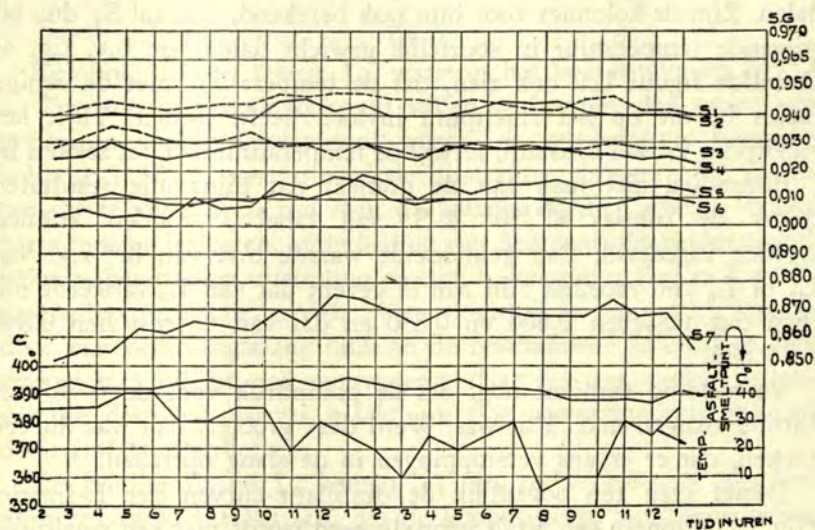


Fig. 4.

met een smeltpunt tusschen 50° en 60° K.S. lager dan bij een asfaltproductie met een smeltpunt tusschen 40° en 50° K.S. Bij de S.-destillaten zijn ze overeenkomstig de verwachting.

Vergelijkt men dus de destillaten met elkaar, die bij verschillende temperaturen zijn gevormd (zie de L.-dampafscheider-temperaturen), dan komt men al evenmin tot een overzichtelijk beeld, daar immers de hoeveelheid ruwe olie, die gedestilleerd wordt, naar willekeur kan worden veranderd. Bovendien is het mogelijk, door wijziging der hoeveelheid koelmiddel in de terugvloei koelers, een wisselende hoeveelheid condensaat met telkens andere eigenschappen te bereiden.

Beschouwen we een oogenblik het destillaat S_7 . Dit is het laatste condensaat aan den kant, waar de zware olie afgedestilleerd wordt. Wanneer bij de aan dien kant noodige hoge temperaturen ontleding optreedt, wat inderdaad het geval is, kan men de volgende redeneering laten gelden. Het is mogelijk, dat bij hoge temperatuur een zóó groot percentage olie wordt afgedestilleerd, dat de kolonnes te klein zijn om alles te condenseeren. In dit geval komen alle nog niet gecondenseerde resten in den slotkoeler K_{II} , die de fractie S_7 oplevert. Het s.g. van deze fractie zal dus hooger zijn, naarmate de voorgaande kolonnes minder voor hun taak berekend waren. Omgekeerd zal bij hoge temperatuur de kraking sterker worden, het percentage lichtere deelen in deze fractie dus toenemen en het s.g. dalen. Zijn de kolonnes voor hun taak berekend, dan zal S_7 dus bij stijgende temperatuur in soortelijk gewicht dalen; zie b.v. fig. 4. Dezelfde figuur laat ook zien, dat de temperatuur niet de eenige factor is, die op het smeltpunt invloed heeft, immers blijft het smeltpunt vrijwel constant, terwijl de temperatuur aan het zakken is.

Bovendien ziet men aan de grafiek, dat bijna alle resultaten onder de rubriek $40^{\circ}/50^{\circ}$ K.S. van tabel 1 zouden kunnen worden ingedeeld. Een gemiddelde waarde b.v. van het s.g. van L_2 of L_3 zou moeilijk zijn aan te geven; dat van L_3 varieerde n.l. dien dag tusschen 0,800 en 0,830 en dat van L_2 tusschen 0,846 en 0,886.

Vermelding verdient nog, dat de pompdruk voor de twee verhitingslangen max. 1 at was. Werd deze grooter, dan was dit een teeken, dat er ergens verstoppingen in de slang optraden.

Beziet men een oogenblik de destillatie-curven der L-fracties (fig. 5), wanneer een asfalt geproduceerd wordt met een smeltpunt tusschen 40° en 50° K.S., dan blijkt b.v. uit de helling der krommen

tusschen 0 en 25%, vergeleken met die van andere fracties, dat de beginkookpunten der fracties L_1 , L_2 , L_3 eigenlijk te laag zijn. Het beginkookpunt nu is te controleeren door de eindtemperatuur boven in de kolonne. Deze waren in kolonne 1 = 240°C , in kol. 2 = 170°C , in kol. 3 = 100°C , zooals in tabel 1 te zien is.

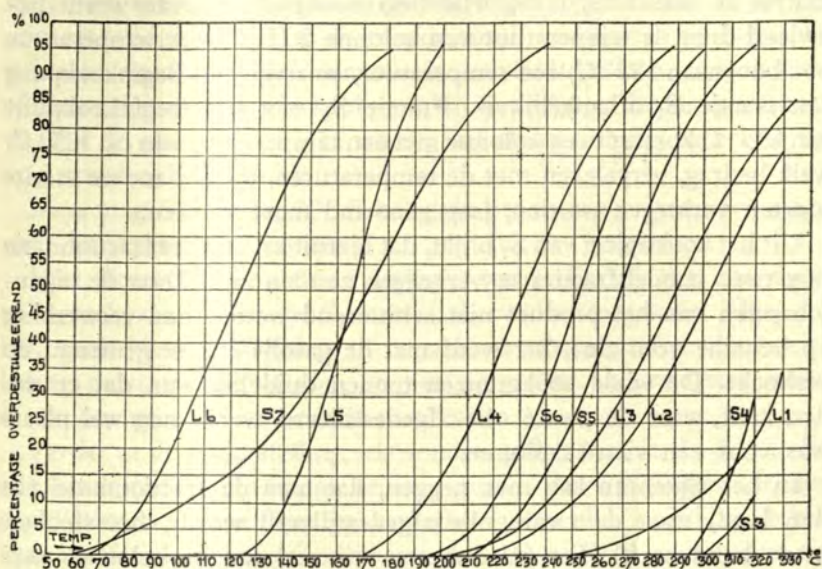


Fig. 5.

Kolonne 1 levert fractie L_1 , waarvan het beginkookpunt 245°C is. Zou men dit beginkookpunt willen verhoogen, dan moet, aangezien te veel gecondenseerd wordt, de temperatuur bovenaan kolonne 1 (B) hooger zijn of de uitstraling geringer. Als middel om dit te verbeteren zou men de kolonne kleiner moeten maken, beter moeten isoleeren, of de leiding van den dampafscheider naar de kolonne beter tegen uitstraling moeten beschermen. Een in Amerika gevolgde constructie, om de heete vloeistof uit een vorige kolonne door een verhittings slang onderin de beschouwde kolonne te laten stroomen, verdient ook overweging, daar het een nuttig gebruik van de destillaat-warmte maakt om nog aanwezige laag kokende deelen af te destilleeren.

De fracties L_2 en L_3 komen uit een zelfde kolonne, wat heel duidelijk blijkt uit het feit, dat de kooktrajecten van beide weinig van elkaar verschillen.

Zooals men ook uit fig. 5 ziet, zijn de producten L_2 en L_3 te zwaar voor de Deutsche gasolie, daar minder dan 70% bij 300° C overdestilleert.

Betreffende de eigenschappen van de fracties S valt het volgende op te merken. Het eerste destillaat, waarvan nog een destillatie-analyse te maken is, is S_3 . Het beginkookpunt hiervan wordt beïnvloed door de temperatuur van kolonne 2 (H). Deze temperatuur was bovenaan 192° C, een temperatuur, waarvan het beginkookpunt van fractie S_4 afhankelijk is. Fractie S_6 met een beginkookpunt van 195° C komt uit een kolonne met een temperatuur van ca. 105° C, welk bedrag, vergeleken met de temperaturen, die bij andere asfaltsoorten verkregen worden, laag genoemd moet worden.

Uit het kooktraject van S_7 blijkt, dat hieruit bij verdere fractionnatie nog twee handelsfracties te verkrijgen zouden zijn. Daar de eigenschappen van het product niet schitterend waren, had verwerking op benzine geen zin; het werd met de gasolie-fractie gemengd en verkocht. De wijde kookgrenzen toonen duidelijk aan, dat er aan den kant, waar de zware olie afgedestilleerd werd, nog wel plaats was voor een vierde kolonne.

In het algemeen kan men zeggen, dat men de fractionnatie aan den kant, waar de zware olie afgedestilleerd wordt, het slechtst in de hand heeft. Hier zal dus nog vrij veel aan de kolonnes veranderd moeten worden, terwijl men ook meer aandacht aan nauwkeurige temperatuurregelingen zal moeten schenken.

Het is duidelijk, dat een laag beginkookpunt de ontvlammings-temperatuur der fracties onnoodig zal verlagen. De betrekkelijk lage ontvlammings-temperatuur dezer producten was iets, waarop in den handel altijd als een bezwaar gewezen werd.

Wat de laatste fractie (S_7) betreft, hiervan is moeilijk te zeggen in hoeverre dit kraakproducten zijn. Men ziet uit tabel 1, dat het percentage, hetwelk uit den slotkoeler komt, steeds toeneemt van 0,64 bij asfalt met een smeltpunt tusschen 30° en 40° K.S. tot 3,42 bij een asfalt met een smeltpunt tusschen 60° en 70° K.S.

Ik wees er reeds op, dat bij hoogere temperatuur het percentage olie, dat afgedestilleerd wordt, steeds grooter wordt, zoodat er dus een oogenblik kan komen, waarop de kolonnes hun taak niet meer voldoende kunnen volbrengen. Het in de kolonnes niet gecondenseerde komt dan bij de fractie S_7 , waarvan het eindkookpunt neiging tot stijgen vertoont; dit is b.v., als op een asfalt met een

smeltpunt tusschen 60° en 70° K.S. gedestilleerd wordt, ca. 270° C, terwijl het ca. 230° C is bij een asfalt, waarvan het smeltpunt tien graden lager ligt.

Het beginkookpunt ligt tusschen 50° en 80° C en neemt globaal genomen af bij toenemende destillatietemperatuur. Hierbij moet men niet vergeten, dat al is de olie reeds op ca. 300° C verhit geweest, vóórdat ze voor de tweede maal op hogere temperatuur gebracht wordt, dit geen garantie is, dat alle benzine b.v. er uit was, ofschoon het afnemende kookpunt bij het stijgen der temperatuur, waarbij de olie gedestilleerd wordt, wel als een bewijs voor kraking mag worden beschouwd.

Men mag dus de bij 80° C kokende producten niet zonder meer voor kraakproducten aanzien.

Hier doet zich reeds een kwestie voor, die bij het chemisch onderzoek van de fractie S_7 nader zal worden toegelicht. Men zal b.v. nooit kunnen uitmaken of bepaalde koolwaterstoffen door ontleding ontstaan zijn of niet, als een dergelijke koolwaterstof reeds in de oorspronkelijke benzine voorkwam ¹⁾.

Verder is de onderstelling, als zouden zich alleen in de fractie S_7 alle kraakproducten verzamelen, niet juist. Alles is gedurende het destillatieproces aan kraking onderhevig en alle mogelijke koolwaterstoffen kunnen gevormd worden. Daar echter, behalve de kraakgassen, het product uit den slotkoeler het gemakkelijkst te onderzoeken valt, is alleen dit product onderzocht.

Alle voorgaande opgaven hadden betrekking op de destillatie van ruwe Mexicaansche olie.

In den loop der tijden werd een andere destillatiemethode gevolgd. Terwijl het voordien de gewoonte was de destillaten van de keteldestillatie in een groote tank te bewaren, totdat een voldoende groote hoeveelheid daarvan aanwezig was, die dan afzonderlijk in een Borrmann-buizenoven gedestilleerd werd, ging men er bij wijze van proef toe over deze destillaten te mengen met de ruwe Panuco, zooveel mogelijk in een verhouding van 1 ruwe olie op 2 destillaat. Hierdoor verkreeg men een product, hetwelk ongeveer de volgende kookgrenzen had:

¹⁾ Het voortzetten van dit vergelijkend onderzoek werd door den brand, waardoor fracties verloren gingen, onmogelijk gemaakt.

Kooktraject van het gemengde product		Vol. %	Kooktraject der ruwe Panuco-olie	Vol. %
Beginkookpunt	138° C		195° C	
Overgaande tot	160° „	1,5		
	180° „	3,0		
	200° „	5,0		0,4
	220° „	8,5		
	240° „	13,0		
	260° „	17,5		
	280° „	23,5		
	300° „	30,0		14,7
	320° „	37,5		20,1
	340° „	47,5		33,0
	360° „	60,0		

Werd in dit mengsel het asfaltgehalte bepaald, dan vond men 1,8—2,1%, terwijl hiervoor bij de ruwe olie ca. 12—13% gevonden werd.

Het asfaltgehalte in het mengsel is dus geringer dan uit een eenvoudige berekening zou volgen. Dit is een bewijs voor de onregelmatige menging van destillaat en ruwe olie; waarschijnlijk is dus bij dit monster de mengverhouding kleiner dan $\frac{1}{2}$ geweest.

Als tweede nadeel bij deze methode van destilleeren trad het onregelmatige verloop der destillatie op, wat eveneens moet worden toegeschreven aan de slechte menging van de ruwe olie en keteldestillaten in de tank. Niet alleen de boven opgegeven kookanalyse, maar ook het bitumengehalte kan dus aan veranderingen onderhevig zijn. Ter vergelijking is naast de opsomming voor het mengsel nog een analyse van een ruwe olie aangegeven.

Zooals te verwachten was, bleken door de onvoldoende menging de eigenschappen der producten gedurende de destillatie aan groote schommelingen onderhevig te zijn. Ook was het nu geheel onmogelijk een hoog smeltende asfalt te bereiden. Om dit te verkrijgen, moest men een grooter percentage van de olie verdampen, waarvoor men den oven echter niet gebruiken kon, daar het verwarmend oppervlak te gering was.

De hoeveelheid warmte, die in normale gevallen overging van rookgassen op stroomende olie, was natuurlijk wel voldoende geweest

om de verdampingswarmte voor een kleinere hoeveelheid te leveren. Had men de hoeveelheid warmte in dit geval willen gebruiken voor het afdestilleeren van de grootere hoeveelheid lichtere producten, dan had de stroomsnelheid der olie kleiner moeten zijn. Hieraan kan men m. i. niet tornen, daar ze toch al zoo gering is. Het onregelmatige en slechte werken der installatie kan verder ook zijn oorzaak gehad hebben in een te kleinen dampafscheider, waarbij opstuwing en drukverhooging kunnen ontstaan. Daar evenwel van het laatste niets geconstateerd werd, valt hieromtrent niets met zekerheid te zeggen. Hieruit mag natuurlijk niet worden geconcludeerd, dat een goede scheiding tusschen damp en vloeistof verkregen werd. Men kan deze verkrijgen, door het contact langdurig en over een groot oppervlak te doen plaats hebben. Bij een minder innig contact kan men de hoeveelheid damp wel uitdrijven bij een hogere temperatuur. Dit behoeft evenwel niet de eenige verklaring te zijn voor de minder gunstige bedrijfsresultaten. Moet men n.l. bij eenzelfde verwarmend oppervlak een grooter percentage verdampen, dus veel meer warmte toevoeren, bij eenzelfde capaciteit van den oven, dan moet dus een grooter gemiddeld temperatuurverschil tusschen rookgas en te verdampen vloeistof bestaan. Hierdoor krijgt men met een hogere wandtemperatuur te maken en daardoor met een grootere ontleding van de aan dien wand grenzende olielaag.

Worden de resultaten van deze destillatie nagegaan, dan blijkt, dat voor het destilleeren van een asfalt met een smeltpunt volgens KRÄMER SARNOW van ca. 40° C temperaturen noodig waren van 440° C, terwijl men vroeger beneden de 400° C bleef.

Dit is een der nadeelen van deze nieuwere destillatiemethode, want een gevolg van die hogere temperatuur is een grootere kraking en mindere kwaliteit der destillaten. Gaan wij na, welke de eigenschappen der producten bij deze methode van destilleeren zijn, dan vinden wij het volgende:

Eigenschappen der zware fracties.

	s.g.	ontvl.temp. ¹⁾	Visc. in °E	Stolpunt ²⁾
S ₁	0,949	202° C	10,1 b. 50° C	+ 8° C
S ₂	0,949	208° „	9,6 b. 50 „	+ 9° „
S ₃	0,943	194° „	6,0 b. 50 „	+ 6° „
S ₄	0,938	167° „	2,8 b. 50 „	— 1° „
S ₅	0,922	131° „	1,6 b. 50 „	—10° „ vloeib.
S ₆	0,883	78° „		

Eigenschappen der lichte fracties.

	s.g.	ontvl.temp.	Visc. in °E	Stolpunt
L ₁	0,920	116° C		
L ₂	0,919	129° „	4,32 b. 20° C	—10° C vloeib.
L ₃	0,914	111° „		
L ₄	0,897	88° „		
L ₅	0,864	58° „		
L ₆	0,839	41° „		

Om de variabiliteit der eigenschappen te laten zien volgen hier nog eenige, op andere tijden gemeten, constanten.

s.g.	ontvl.	visc. in °E	s.g.	ontvl.	Visc. in °E
	temp.			temp.	
S ₁	0,947	203° C	L ₁	0,917	122° C
S ₂	0,944	201° „	L ₂	0,916	123° „
S ₃	0,939	193° „	L ₃	0,905	98° „
S ₄	0,934	175° „	L ₄	0,886	79° „
S ₅	0,916	128° „	L ₅	0,854	51° „
S ₆	0,881	77° „	L ₆	0,825	37° „

¹⁾ Alle in een open kroes bepaald.

²⁾ R. HOLDE, Kohlenwasserstofföle und Fette, Berlin. SPRINGER 1924, pag. 231, methode b.

De kookgrenzen van eenige producten waren als volgt:

L ₆			L ₅		
Beginkpt	137° C	Vol. %	Beginkpt	161° C	Vol. %
	—160° „	9		—180° „	4
	—180° „	23		—200° „	19
	—200° „	45		—220° „	40
	—220° „	71		—240° „	62
	—240° „	84		—260° „	79
	—260° „	97		—280° „	92
				—300° „	97

L ₄			L ₃		
Beginkpt	198° C	Vol. %	Beginkpt	220° C	Vol. %
	—220° „	4		—240° „	4
	—240° „	10		—260° „	8
	—260° „	30		—280° „	16
	—280° „	50		—300° „	31
	—300° „	74		—320° „	52
	—320° „	88		—330° „	62
	—330° „	96			

Zooals een blik op tabel 1 leert, verandert het geheele karakter der destillaten. Het ruwe product bevat naar verhouding meer smeeroilie-fracties. De fractie S₃, die bij het produceeren van een asfalt met een smeltpunt van ca. 40° K.S. een s.g. van 0,930 moest hebben, bezit nu nog een hooger s.g. Dit wijst erop, dat de totale hoeveelheid smeeroilie niet meer uitsluitend in de eerste kolonnes wordt gecondenseerd. Het gevolg hiervan is een verschuiving van het kooktraject en de andere eigenschappen van alle volgende fracties. Wat de eerste trap van verhitting betreft, is de pompdruk in vergelijking met de oude destillatie-methode sterk gestegen. Tengevolge van de sterkere verdamping in den eersten verhitter gaat die druk (fig. 6) tusschen 4 en 5 at heen en weer, terwijl vroeger de schommelingen beneden 1 at bleven, wel een bewijs, dat er bij de nieuwe methode veel meer van de voorverhitting gevergd wordt. Dit openbaart zich in het karakter der destillaten; een benzine komt afzonderlijk niet meer voor, daar zij met hooger kokende producten gemengd is; het laagst kokende product heeft een s.g.

van 0,825—0,850 en kan dus nog tot het kerosine-type gerekend worden. Zeer dikwijls liet men alles, wat de kolonnes achter den voorverhitter aan destillaat leverden, eenvoudig bij elkaar loopen, omdat de meeste producten toch geen eigenschappen hadden, die ze voor marktproducten in aanmerking deden komen. Alles bij elkaar (uitgezonderd fractie L₁ of L₂) levert een gasolie, waarvan volgens Duitsche bepalingen 70% beneden 300° C moet koken.

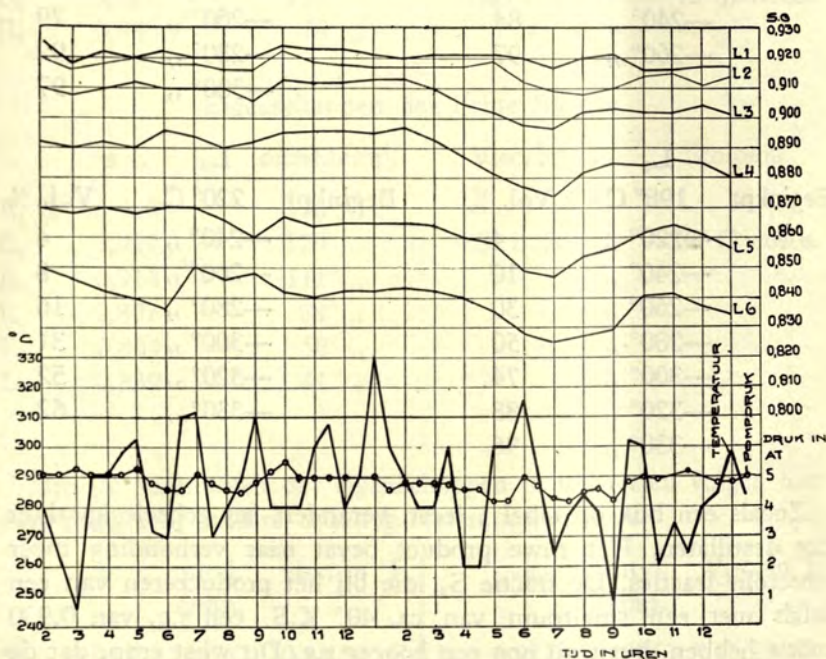


Fig. 6.

De temperatuurregeling is bij de Borrmann-installatie nooit schitterend geweest. Automatische regeling had m. i. veel verbetering kunnen brengen, al is het waar, dat een constante instelling bij deze installatie onmogelijk is. Immers wordt nu eens een gemakkelijk smeltende, dan weer een iets hardere asfalt gevraagd, zoodat de temperaturen der in den dampafscheider vloeiende olie steeds moeten wisselen.

Voor de veranderlijke temperaturen kunnen twee verklaringen gegeven worden:

1^e. De samenstelling van het te destilleeren mengsel was nooit constant; dit werd geweten aan de slechte menging van ketel-distillaten en ruwe Panuco in de voorraadtank.

2^e. Als brandstof moest een mengsel gebruikt worden van teerolie en gewassen zuurteer ¹⁾).

De vinding, die het gebruik van dit mengsel mogelijk maakte en die een groote besparing aan brandstof gaf, was echter nog niet

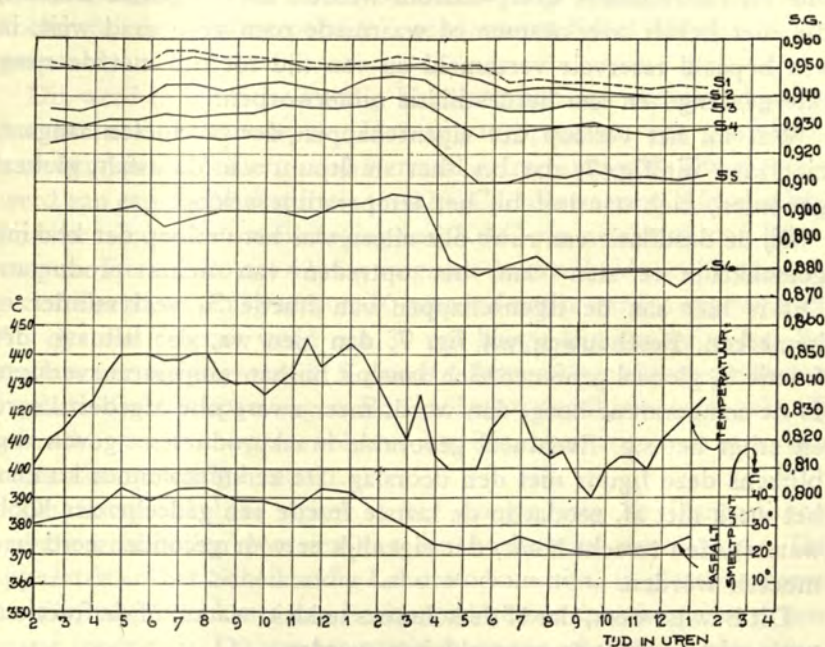


Fig. 7.

geheel volmaakt. Er traden soms moeilijkheden met de branders op; tijdelijke verstopping van een brander deed de temperatuur meer op en neer gaan dan voor een goed bedrijf toelaatbaar was.

Onder dergelijke omstandigheden had de destillateur dus de handen vol werk. Zoals fig. 6 laat zien gelukte het hem, door het veranderen van de temperatuur, de doorgepompte hoeveelheid olie en de ingeblazen hoeveelheid stoom, de eigenschappen van de producten eenigszins binnen de gewenschte grenzen te houden.

¹⁾ Het vrije zuur werd door wassen met water verwijderd.

Immers het constant zijn der eigenschappen van de destillaten binnen zekere grenzen is één der vereischten voor een goeden gang van zaken. Helaas waren de kolonnes maar met een beperkt aantal reservoirs verbonden, zoodat men soms geen passend reservoir had, wanneer de eigenschappen van een destillaat plotseling veranderden. Ontstond dus een fractie, die men liever niet in een bepaald reservoir liet loopen, dan bleef als eenige mogelijkheid de menging met ruwe olie en herdestillatie over; daarom werden alle mogelijke fracties, die niet helder overkwamen of waarmede men geen raad wist, in een bepaald reservoir verzameld en van tijd tot tijd met de ruwe olie gemengd en aan herdestillatie onderworpen.

Wat nu het verloop der eigenschappen der producten aangaat, ziet men uit fig. 7, dat b.v. het smeltpunt van de asphalt, globaal genomen, zich aansluit bij het temperatuurverloop.

Bij de destillatie van ruwe olie alleen was het verloop der kraking gemakkelijk te zien aan het optreden van lichte producten. Dit is hier aan de eigenschappen van fractie S_6 veel minder te bemerken. Beschouwen wij fig. 7, dan zien we, dat het s.g. der fractie S_6 globaal genomen zich aansluit bij het temperatuurverloop. Is de temperatuur hoog, dan wordt meer zware olie afgedestilleerd en stijgt het s.g. Eventueel gevormde kraakproducten geven dus blijkens deze figuur niet den doorslag. De eerste kolonnes kunnen het werk niet af, zoodat in de laatste fractie een gedeelte der koolwaterstoffen terecht komt, dat eigenlijk er vóór gecondenseerd had moeten worden.

Dit bewijst weer, dat of de kolonnes te klein waren, of de fractionatie niet voldoende geregeld kon worden.

Bij lagere temperatuur domineeren hier de lichtere koolwaterstoffen in de fractie en het gevolg is, dat het s.g. der fractie daalt.

In tegenstelling met de destillatie van ruwe olie (verg. tabel 1) zien we uit fig. 7, dat nú het s.g. van de laatste fractie meer parallel blijft loopen met dat van de voorgaande fracties.

De laagkokende producten, die de Borrmann-installatie bij de verwerking van Panuco oplevert, zouden volgens de eerste opzet van het proefschrift aan een intensief onderzoek onderworpen worden. Hierbij werd van de gedachte uitgegaan, dat een vergelijking der laagkokende destillaten van de z.g. „Leichtoelseite” met die van de „Schweroelseite” opmerkelijke verschillen aan het licht zou brengen.

Daartoe werden ca. 5 liter van een gemiddelde fractie L_6 , zoowel als van L_5 , aan een gefractioneerde destillatie onderworpen. Zoals reeds in de inleiding vermeld werd, werd de fabriek door een brand verwoest, waardoor een aantal fracties verloren gingen. Een verder onderzoek werd daardoor onmogelijk.

Een enkel, bij de fracties L_6 en L_5 verkregen resultaat, is bij het onderzoek van de fractie S_7 vermeld.

De voorraad van de fractie S_7 , het lichte product, dat in den slotkoeler bij de „Schweroelseite” condenseert, bleef bij den brand gespaard.

Dit werd in het Scheikundig Laboratorium aan een nauwkeurige fractionnatie onderworpen. Het uitgangproduct, een gemiddeld monster van ca. 5 liter, werd viermaal gefractioneerd. Dit monster werd aan een snelle destillatie tot 220°C onderworpen. Hierbij werd bij elke temperatuursverhoging van 10°C een nieuwe fractie opgevangen. Deze in totaal 4345 g wegende hoeveelheid werd nogmaals gedestilleerd, waarbij wederom 10-graads-fracties werden opgevangen. Als destillatie-opzet werd een 30 cm hoge Vigreux gebruikt. Bij verdere verwerking werden 5-graads-, daarna 2-graads- en ten laatste 1-graads-fracties opgevangen. Bij deze laatste destillaties werd gebruik gemaakt van een opzet volgens LE BEL-HENNINGER, echter van eenigszins gewijzigd model.

De oorspronkelijke opzet is ter hoogte van de insnoeringen tusschen de bollen voorzien van een horizontaal metaalgaasje. De apparaten in het Scheikundig Laboratorium zijn, in plaats van met gaasjes, uitgevoerd met een horizontaal glazen schotje, dat van een gaatje voorzien is. Dit van een gaatje voorziene schotje, waardoorheen de opstijgende damp naar een hogere ruimte passeert, behoort met een eenige millimeters dikke laag vloeistof bedekt te zijn. Is de opening in het schotje te nauw, dan heeft onnoodige vloeistof-ophooping plaats, waardoor het onmogelijk wordt de opzet bij hogere temperatuur te gebruiken. Bij de daarbij optredende grotere afkoeling bestaat er voor de zich condenseerende vloeistof geen gelegenheid weg te stroomen; de opzet loopt vol. Dit geschiedt bij een vijf-bollige opzet met gaatjes van 1 mm diameter bij ongeveer 100°C .

De hier beschreven fracties zijn met een vijf-bollige opzet verkregen, waarvan de diameter der gaatjes tot ca. 2 mm vergroot was. Bij de destillatie, die hiermede werd uitgevoerd, werd er zo goed mogelijk

voor gezorgd, dat twee druppels per seconde overkwamen. Nadat 2-graads-fracties verkregen waren, is een gedeelte daarvan voor moleculairgewichtsbepalingen enz. gebruikt, mede omdat aangenomen werd, dat de rectificatie voldoende scherp was geweest. De hooger dan 84° C kokende fracties werden evenwel nog eens aan een vierde fractionnatie onderworpen, waarbij 1-graads-fracties werden opgevangen.

De gecombineerde resultaten der derde en vierde destillatie zijn in een grafiek (fig. 8) opgegeven. Hierin is op de verticale as afgezet

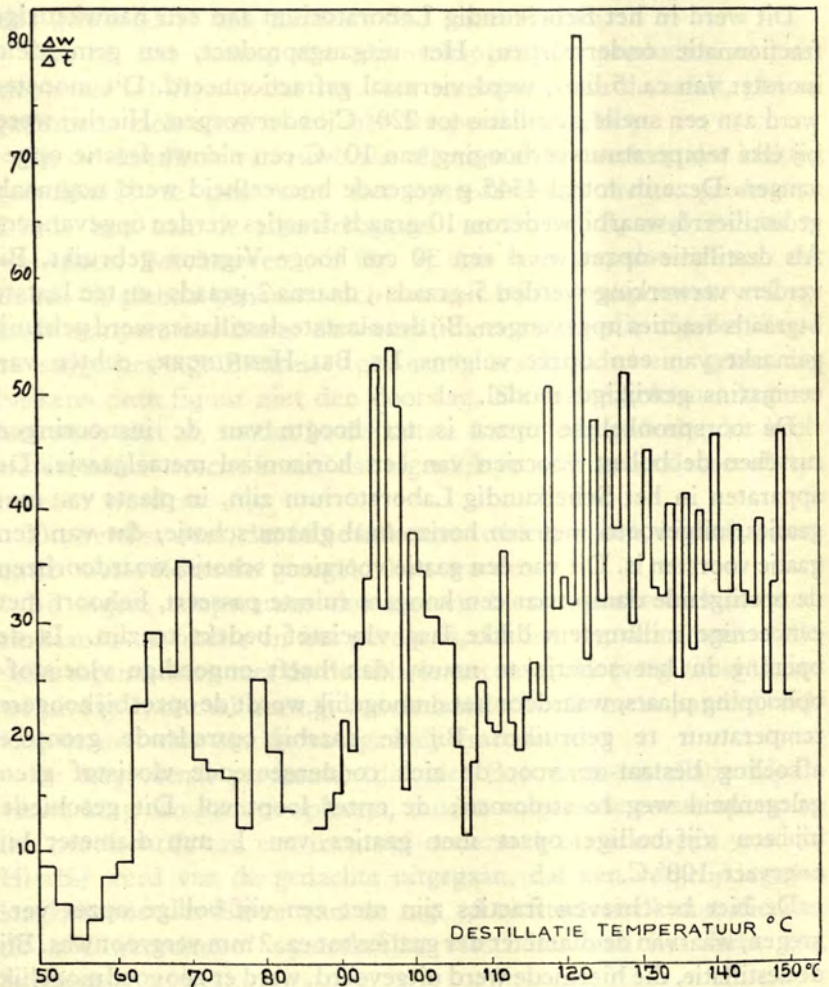


Fig. 8.

de waarde $\frac{\Delta w}{\Delta t}$ = de per graad overgaande hoeveelheid destillaat.

Op de horizontale as is de kooktemperatuur opgegeven.

Een tabel verduidelijkt de eigenschappen der fracties ¹⁾. Ze vermeldt naast de kookpunten, de met de Pulfrich-refractometer bepaalde n_C , n_D , n_F , $n_{G'}$, verder $n_{G'} - n_C$, eenige s.g. $(d_{\frac{20}{4}})$, aniliepunten en broomgetallen.

Daar bij dit onderzoek veel gebruik gemaakt is van de brekingsindices en dispersies is natuurlijk ook getracht grootheden als $M \times n_D$

en de moleculaire refractie $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$ te bepalen. Dit bleek niet goed mogelijk te zijn, daar de nauwkeurigheid, waarmee het moleculairgewicht bepaald kon worden, zeer veel te wenschen overliet. De moleculairgewichten van de lagere fracties werden bepaald volgens de methode van V. MEYER.

Reeds in 1924 werd door mij geconstateerd, dat de moleculairgewichten van benzinefracties, verkregen door kraking van een zware Borneo-olie volgens het Burton-proces, absoluut niet in overeenstemming waren met de waarden, die men eenigermate kon verwachten.

Pas in 1925 werd aan deze moleculairgewichtsbepalingen weer aandacht besteed, eensdeels door het feit, dat de fractionnatie van de hier besproken benzine, wat de lichte delen betreft, voltooid was, anderdeels door de beschouwingen, die ORMANDY en CRAVEN in het Journal of the Institution of Petroleum Technologists in December 1925 gaven over deze moleculairgewichtsbepaling.

Vóórdat de tegenwoordige uitvoering van de methode besproken wordt, is het dienstig even de historie van de bepaling op te halen. Men is dan direct op de hoogte van de moeilijkheden, waarmee V. MEYER te kampen had.

In de Berichte 11, p. 1867 (1878) komt zijn artikel voor: Zur Dampfdichtbestimmung. Reeds bij den aanvang constateert de auteur zelf, dat hij het artikel niet heeft willen publiceeren, „da es mein Wunsch war, das Verfahren, dasz bezüglich der Schärfe der Zahlen nicht strengsten Anforderungen entspricht, noch weiter

¹⁾ p. 146 en 147.

TABEL II. Lijst van eigenschappen der fracties S₇.

kook- punt	gram- men	temp.	n _C	n _D	n _F	n _{G'}	(n _{G'} -n _C) × 10 ⁴	d ₄ ²⁰	aniline- punt	broom- getal
30—32		19,4	1,35639	1,35818	1,36261	1,36649	101,0			
36—38	28,7	19,45	1,36247	1,36625	1,36899	1,37281	103,4			
38—40	17,9	19,4	1,36302	1,36492	1,36950	1,37330	102,8			
48—50	10,4	19,45	1,37338	1,37535	1,38008	1,38410	107,2			
50—52	16,6	19,55	1,37196	1,37394	1,37874	1,38278	108,2			
52—54	10,5	19,58	1,37508	1,37713	1,38189	1,38588	108,0			
54—56	4,6	19,38	1,37545	1,37742	1,38225	1,38639	109,4			
56—58	8,2	19,6	1,37536	1,37743	1,38216	1,38637	110,1			
58—60	15,3	19,6	1,37565	1,37772	1,38251	1,38668	109,3			
60—62	17,9	19,6	1,37794	1,37995	1,38472	1,38885	109,1			
62—64	45,2	19,7	1,37947	1,38148	1,38628	1,39042	109,5			
64—66	58,1	19,7	1,38090	1,38296	1,38774	1,39196	110,6			
66—68	51,3	19,7	1,38749	1,38951	1,39443	1,39923	117,4			
68—70	70,2	19,85	1,38477	1,38686	1,39183	1,39607	113,0	0,6863	57,2 57,2	12,0
70—72	36,2	19,1	1,38768	1,38961	1,39465					
72—74	34,0	19,55	1,38886	1,39097	1,39593					
74—76	32,5	19,6	1,39081	1,39291	1,39791					
76—78	25,1	19,6	1,39130	1,39344	1,39845	1,40275	114,5			
78—80	49,7	19,75	1,39276	1,39459	1,39992	1,40429	115,3		54,1 54,1	
80—82	37,4	19,75	1,39276	1,39459	1,39992	1,40429	115,3	0,7049	54,0 54,2	12,5 12,0
82—84	27,5	19,7	1,39464	1,39678	1,40180	1,40622	115,8			
84—86		19,8	1,39562	1,39755	1,40255	1,40714	115,2			
89—90	15,4	20	1,39681	1,39876	1,40393	1,40826	114,5			
94—95	52,6	20	1,40006	1,40207	1,40724	1,41183	117,7	0,7123	56,2 56,2	
95—96	31,3	20	1,39937	1,40135	1,40643	1,41111	117,4			
96—97	53,9	19,1	1,40125	1,40342	1,40869	1,41324	119,9	0,7182		28,6 24,6 11,4
97—98	49,1	14,5	1,40423	1,40672	1,41196	1,41626	120,3	0,7195	54,3 54,4	7,8 7,6
99—100	38,1	15,05	1,40601	1,40876	1,41368	1,41819	121,8	0,7232	52,6 52,7	
100—101	34,6	14,9	1,40651	1,40917	1,41453	1,41913	126,2	0,7258	52,8 52,8	5,9 6,6
101—103	61,2	19,6	1,40581	1,41084	1,41333	1,41792	121,1			
103—105	56,6	14,6	1,40861	1,41119	1,41647	1,42105	124,4			
		19,6	1,40651	1,40881	1,41523					
105—106	19,2	20	1,40701	1,40904	1,41462	1,41933	123,2			
107—108	18,1	14,6	1,40980	1,41228	1,41760	1,42218	123,8			
108—109	25,1	14,5	1,40950	1,41207	1,41737	1,42194	124,4	0,7292		
109—110	21,4	14,7	1,40960	1,41212	1,41797	1,42201	124,1			
110—111	20,7	14,65	1,40970	1,41215	1,41760	1,42217	124,7			
111—112	36,4	14,9	1,40970	1,41205	1,41761	1,42223	125,3	0,7297	55,8 55,7	8,6 9,1
112—113	20,9	14,6	1,41040	1,41268	1,41802	1,42260	122,0	0,7316		
113—114	18,95	14,8	1,41000	1,41228	1,41756	1,42198	119,8			
114—115	23,8	14,8	1,40990	1,41212	1,41755	1,42224	123,4			
115—116	26,6	14,7	1,41080	1,41321	1,41857	1,42322	124,2			
116—117	23,55	14,45	1,40990	1,41229	1,41778	1,42240	125,0	0,7302		
117—118	50,8	14,7	1,40990	1,41226	1,41759	1,42215	122,5	0,7295		
118—119	31,2	14,7	1,41040	1,41268	1,41802	1,42261	122,1	0,7306		

kook- punt	gram- men	temp.	n _C	n _D	n _F	n _{G'}	(n _{G'} -n _C) × 10 ⁴	$\frac{20}{d}$	aniline- punt	broom- getal
120—121	31,75	19,95	1,40901	1,41091	1,41639	1,42096	119,5	0,7307	59,2 59,2	
121—122	81,0	13,85	1,41282	1,41391	1,41932			0,7335	I 60,2 II 60,1 60,2 60,1	I 9,4 II 12,5— 6,6
122—123	27,0	20	1,40990	1,41197	1,41745	1,42212	122,2	0,7315		
123—124	47,6	14,4	1,41291	1,41500	1,42063	1,42528	123,7	0,7341	58,2 58,2	
124—125	31,9	14,9	1,41392	1,41639	1,42194	1,42654	126,2	0,7358		
125—126	46,7	15,0	1,41482	1,41737	1,42302	1,42762	128,0	0,7394	56,4 56,4	
126—127	38,3	14,85	1,41653	1,41899	1,42467	1,42953	130,0	0,7398		
127—128	51,7	15,1	1,41713	1,41969	1,42525	1,42987	127,4	0,7461	55,0 55,0	7,2 7,7 6,8
128—129	30,0	15,2	1,41814	1,42067	1,42646	1,43137	132,3	0,7446		
129—130	35,3	15,4	1,41974	1,42238	1,42807	1,43292	131,8	0,7472		
130—131	45,1	19,9	1,41773	1,42003	1,42584	1,43080	130,7	0,7473		7,4
131—132	33,1	19,9	1,41904	1,42132	1,42723	1,43210	130,6			
133—134	40,5	20	1,41994	1,42218	1,42812	1,43312	131,8			
134—135	25,3									
135—136	41,4	20	1,42074	1,42304	1,42889	1,43401	132,7	0,7561	54,6 54,6	
136—137	27,7	20	1,42094	1,42327	1,42916	1,43424	133,0			
137—138	38,1	20	1,42114	1,42350	1,42937	1,43448	133,4			
138—139	34,6	20	1,42094	1,42330	1,42912	1,43416	132,2			
139—140	46,4	19,9	1,42114	1,42330	1,42919	1,43416	130,2	0,7578	55,2 55,2	7,25
140—142	64,9	19,9	1,42124	1,42430	1,42908	1,43418	132,4			
143—144	32,5	19,85	1,42054	1,42306	1,42873	1,43373	131,9		58,4 58,4	
146—147	24,4	20	1,42104	1,42330	1,42911	1,43401	129,7		59,2 59,0	
147—148	33,8	19,9	1,42084	1,42314	1,42892	1,43386	130,2		59,4 59,4	
148—149	46,8	19,9	1,42185	1,42412	1,42971	1,43463	127,8	0,7588	57,8 57,8	6,8 6,8
149—150	23,8									

auszubilden." De cijfers, die hij geeft voor stoffen als chloroform, zwavelkoolstof, xylol, cymol en aniline, vertoonen zelfs afwijkingen van ruim 9%. In het zelfde jaar verschijnt echter zijn tweede artikel ¹⁾, waarin hij als oorzaak van de fouten opgeeft de te groote diameter van de uitstroomingsbuis voor de lucht. Hij vermeldt, dat deze buis zoo nauw mogelijk moet zijn, b.v. 1 mm. Blijkt dit de fout te zijn en het is mij gebleken, dat het een fout is, dan zijn de meeste in den handel zijnde buizen, welke voor deze bepaling gebruikt worden, verkeerd gemaakt. Dit bleek me zoowel in Duitschland als in Holland.

Denkt men zich een langzaam verdampende stof, die bijna geheel

¹⁾ Ber. 11, p. 2253 (1878).

verdampst is. Stel, dat de verdamping zoover gevorderd is, dat nog een kleine hoeveelheid lucht uitgedreven zou moeten worden. Is deze hoeveelheid kleiner dan een minimum bel, die zich uit de wijde buis kan vrij maken, dan zal die hoeveelheid lucht niet uit-treden en de vloeistofspiegel zal in het gebogen einde van de afvoer-buis voor de lucht alleen verplaatst worden.

De door V. MEYER zelf opgegeven cijfers, verkregen met de verbeterde buis, zijn veel gunstiger dan de met de eerste apparatuur gevondene. Er traden echter ook hierbij nog fouten van maximaal 4% op, b.v. bij xylol.

Gaat men na of er nog andere factoren kunnen zijn, die het resultaat van een bepaling kunnen beïnvloeden, dan vindt men in de literatuur het volgende vermeld:

KLING ¹⁾, die zand als stootbreker voor het weegbuisje gebruikte, vond bij het bepalen van het moleculairgewicht van tertiaire alcoholen een bedrag half zoo groot als verwacht werd. Het bleek, dat het zand de alcohol ontleedde in een onverzadigde koolwaterstof en water. Glaswol had die eigenschap niet.

Onder de andere middelen, die gebruikt worden als stootkussen, vindt asbestpoeder veel toepassing. Ook dit geeft echter tot foutieve resultaten aanleiding.

UBBELOHDE en MECKLENBURG ²⁾ hebben in het laboratorium van ENGLER in 1910 proeven gedaan met een gasolie. Van deze gasolie werd op 5 methoden het gemiddeld moleculairgewicht bepaald. Als methoden werden gebruikt:

1^e. die van V. MEYER in luchtatmosfeer; 2^e. in stikstofatmosfeer; 3^e. die der kookpuntsverhooging in benzol; 4^e. die der vriespuntsverlaging in ijsazijn; 5^e. die der vriespuntsverlaging in stearinepalmitinezuur.

Gezien de tegenwoordige kennis der methode van V. MEYER, was het niet twijfelachtig, dat de bepaling ongunstig moest uitvallen. Immers 70% van een Deutsche gasolie koken beneden en de rest boven 300° C. Er is dus een hooge temperatuur noodig om het geheele stelsel van componenten tot verdamping te brengen. Toch leverde de methode van V. MEYER niet de slechtste resultaten, daar ze in onnauwkeurigheid nog overtroffen werd door de methode der vriespuntsdaling in ijsazijn en der kookpuntsverhooging in benzol.

¹⁾ C.r. 152, p. 762 (1911).

²⁾ ENGLER-HÖFER, Das Erdöl I, p. 106 (1913).

De methode der vriespuntsdaling in stearine-palmitinezuur leverde waarden, die het dichtst om de gemiddelde waarde lagen.

De cijfers verkregen met de methode van V. MEYER in stikstof-atmosfeer evenaren, wat de onderlinge afwijkingen betreft, deze waarden.

Men begrijpt evenwel niet, dat ENGLER de bepaling met een gasolie heeft laten uitvoeren, daar hij toch zelf een der eersten was, die er op wees, dat een olie bij 200° C reeds gekraakt kon worden ¹⁾. Verder ontbreekt ten eenenmale een aanteekening, welke uitkomst hij het meest waarschijnlijk acht.

De bepaling van V. MEYER werd in 1925 door ORMANDY en CRAVEN aan een nauwkeuriger onderzoek onderworpen ²⁾.

Allereerst werd de invloed van de temperatuur nagegaan. Daartoe werden proeven uitgevoerd met heptaan, benzol en met eenige soorten handelsbenzine. Verder werd bij de verschillende proeven gewerkt met een badtemperatuur, die wisselde van 200° tot 275° C. Bij 270° C werd voor heptaan een moleculairgewicht van 78 gevonden, een waarde, die absoluut ernaast is. Hetzelfde geldt in iets mindere mate voor de benzinesoorten. Hier waren de bij hoogere temperatuur bepaalde waarden 20% lager dan de bij lagere temperatuur gevondene.

Benzol vertoonde nagenoeg geen afwijkingen. De door ORMANDY en CRAVEN opgestelde bewering, dat kalking de oorzaak van de afwijking is, kan niet de eenige verklaring zijn.

Als bewijs, dat alleen in de vloeistoffase gekraakt wordt, werd aangehaald: 1^e. dat het weegbuisje na de proef dikwijls licht bruin was; 2^e. dat er een volkomen regelmatige gasontwikkeling plaats had, die ophield als de vloeistof geheel verdampt was. Dit laatste is niet juist en kan alleen verklaard worden door het feit, dat ORMANDY en CRAVEN slechts een halve minuut wachtten na het verschijnen van, wat zij noemden, de laatste luchtbel. Hadden ze langer gewacht, dan zouden ze langzaam aan meer bellen hebben zien verschijnen, daar het verdampen door eenige langzamer verlopende chemische reacties gevolgd wordt. Verderop in hun betoog geven ze echter reeds toe, dat de kraakreactie versterkt wordt door de aanwezigheid van lucht.

¹⁾ L. GURWITSCH, *Wissenschaftliche Grundlagen der Erdoelverarbeitung*, p. 212 (1924).

²⁾ *J. Inst. Petr. Technologists* 11, p 539 (1925).

Toch geschiedt volgens hen het hoofdverloop der reactie in de vloeistoffase. Om dit te bewijzen werden bij 275° C twee proeven met heptaan uitgevoerd. Bij een der proeven werden in het weegbuisje eenige splinters poreus aardewerk gedaan. Deze laatste bepaling had tot resultaat een moleculairgewicht van 78, terwijl dit zonder toevoeging van aardewerk 70 bedroeg.

Indien men allereerst het betoog van ORMANDY en CRAVEN volgt, dat door de kortere verdampingstijd het gevaar voor ontleding in de vloeistoffase kan worden tegengegaan, dan bewijzen de feiten, dat door de snellere verdamping de verbetering in de uitkomst slechts 8 eenheden bedroeg.

De oorzaak van de te lage uitkomst zit dus waarschijnlijk niet in de kraking in vloeistoffase, tenzij men wil volhouden, dat door toevoeging van meer middelen, die de verdamping bevorderen, het resultaat nog verbeterd had kunnen worden.

Een kraking van heptaan bij zijn kookpunt is ondenkbaar, terwijl men bij de temperatuur van 270° C toch met heptaan-damp te maken heeft.

Naar mijn meening is de afwijkende uitkomst hoofdzakelijk te wijten aan de aanwezigheid van zuurstof in de buis, hetgeen ORMANDY en CRAVEN iets verder ook gedeeltelijk toegeven, maar wat niet geheel in overeenstemming is te brengen met hun hierboven besproken bewering. Immers zijzelf kregen goede resultaten als de buis met CO₂ of lichtgas gevuld was.

Bij 250° C, met lucht in de buis, werd reeds na 1 minuut een mol. gewicht gevonden = 95, d. i. 5% te laag.

Volgens hun eigen proeven geeft heptaandamp en zuurstof, geleid over verhit ijzer, bij 241° C reeds CO₂, terwijl de zelfontbrandings-temperatuur 247° C is.

Een proef met Red Line benzine, gekraakt in een atmosfeer van haar eigen damp, leverde pas bij 500° C permanente gassen.

Verder bewijst het bruin worden van het buisje niets in het voordeel van een kraking in vloeistoffase, daar ook na eenige proeven de bol van de buis groezelig van kleur wordt. Dit is veeleer een bewijs, dat er een reactie door het geheele gasvolume plaats vindt.

Men moet zich bij de volgende onderzoekingen steeds voor oogen houden, dat ze in chronologische volgorde vermeld staan.

Bovendien blijkt dan ook, wat hier bij het begin nog eens herhaald moge worden, dat de moleculairgewichtsbepalingen begonnen zijn

zonder dat de oorspronkelijke onderzoeken van V. MEYER bekend waren.

Vandaar dat gewerkt werd met de in het laboratorium aanwezige buizen, welke buizen geen nauwe uitstroomingsopening hadden, zooals die in V. MEYER's tweede artikel beschreven staan.

Naar aanleiding van het voorstel van ORMANDY en CRAVEN werd soms gebruik gemaakt van een met lichtgas gevulde buis.

Ziehier de resultaten met fracties kokend tusschen twee graden C, verkregen door een fractionnatie der producten van den slotkoeler der Borrmann-installatie. Hierbij worden de fracties aangeduid met de kookgrenzen, waarbinnen ze bij de fractionnatie zijn opgevangen.

Fractie 36—38: mol.gew. 75,6 en 71,7; voor pentaan is het 72.

Fractie 50—52: mol.gew. 81,4 en 83,8; het mol.gew. van cyclopentaan is 70 en van trimethyl-aethyl-methaan (C_6H_{14}) 86.

Fractie 66—68: mol.gew. 95,6 in gas en 91,9 in lucht.

Fractie 68—70: mol.gew. 84,2 in lucht en 87,3 in gas.

Fractie 90—92: mol.gew. 99,5 in gas en 117,5 in lucht.

Fractie 92—94: mol.gew. 92,4 in lucht.

Fractie 94—96: mol.gew. 91,6 in lucht, 121,6 in gas.

Fractie 96—98: mol.gew. 86,7 in lucht, 93,3 in gas.

Fractie 98—100: mol.gew. 99,9 in lucht, 103,6 in gas.

Fractie 100—102: mol.gew. 119,9 in lucht.

Fractie 122—124: mol.gew. 153,7 in gas.

Fractie 126—128: mol.gew. 128,6; 134,1 en 172,0 alle in gas.

Gemiddeld levert deze methode dus uitkomsten, die 3—5% afwijken, ofschoon veel grootere afwijkingen voorkomen.

Daar vooral de hooger kokende fracties afwijkingen vertoonden, die aanmerkelijk meer dan 5% bedroegen, werd naar de oorzaak gezocht.

Om n.l. fouten in de methode op te sporen en afwijkingen veroorzaakt door de stof zelf uit te schakelen, werd gezocht naar een stabiele laagkokende stof, die absoluut zuiver was te krijgen.

Benzol voldoet aan deze eischen, zoodat hiermee de volgende proeven uitgevoerd zijn:

1^e. Afgewogen 0,0856 g, opgevangen 23,7 cm³ gas bij 12,6° C, badtemperatuur 135° C, barometerstand 762,05 mm bij 0° C ¹⁾.

$$M = 28,95 \times \frac{0,0856}{23,7} \times \frac{1 + 0,004 \times 12,6}{0,001293} \times \frac{760}{762,05} = 84,7.$$

¹⁾ Alle opgaven van den barometerstand zijn op 0° C herleid.

2^e. Afgewogen 0,0548 g, opgevangen 13,7 cm³ lucht bij 12,8° C, mol.gew. 93,9.

3^e. Afgewogen 0,0550 g, opgevangen 16,5 cm³ lucht bij 13,0° C, mol.gew. 78,3.

Wanneer dergelijke afwijkingen bij benzol voorkomen, is er dus een fout in de methode.

4^e. Proef verricht met een buis met capillaire uitstrooming en gevuld met asbestpoeder.

Afgewogen 0,0557 g, opgevangen 16,1 cm³ gas bij 18,1° C, barometerstand bij deze en volgende proeven 756,6 mm, mol.gew. 81,5.

5^e. Proef verricht onder de zelfde omstandigheden, proefduur 10 min. Afgewogen 0,0489 g, opgevangen 13,4 cm³ gas bij 18,8° C, mol.gew. 88,2.

6^e. Proef verricht met kwik in plaats van asbestpoeder, buis gevuld met lucht.

Afgewogen 0,0453 g, opgevangen 14,45 cm³ lucht bij 16,6° C, bar.stand 756,2 mm, mol.gew. 75,2.

Kwik voldoet dus ook niet erg goed.

Er dient hier nog opgemerkt te worden, dat de proeven, die hierboven beschreven staan, grootendeels uitgevoerd werden met een laagje gegloeid asbestpoeder in de buis. Om de absorbeerende werking van het asbestpoeder uit te schakelen, werd onder in de buis een kopergaasje geklemd, dat den val van het weegbuisje breken moest.

7^e. Afgewogen 0,0573 g, opgevangen 17,6 cm³ lucht bij 16,9° C, bar.stand 756,2 mm, mol.gew. 78,2.

8^e. Afgewogen 0,0689 g, opgevangen 20,5 cm³ lucht bij 18,0° C, bar.stand 756,2 mm, mol.gew. 79,2.

Bij een dergelijke werkwijze waren de resultaten bevredigend, zoodat overgegaan werd tot een volgende stap, n.l. het bepalen van het moleculairgewicht van vrij zuivere stoffen.

Allereerst werd hexaan genomen (preparaat der fa. SCHUCKARDT, $n_D^{20}=1,3871$).

Gewerkt werd met de verbeterde apparatuur, terwijl de badtemperatuur ca. 150° C bedroeg.

1^e. Afgewogen 0,0414 g, opgevangen 11,6 cm³ lucht bij 14,5° C, bar.stand 752,75 mm, mol.gew. 85,4.

2^e. Afgewogen 0,0399 g, opgevangen 11,05 cm³ bij 14,6° C, bar.stand 752,75 mm, mol.gew. 86,2.

Deze bepaling levert dus geen moeilijkheden op.

Proeven met *cyclo-hexaan* ($n_D^{20}=1,4267$).

1^e. Afgewogen 0,0419 g, opgevangen 12,7 cm³ lucht bij 14,8° C, bar.stand 752,75 mm, mol.gew. 79,0.

2^e. Afgewogen 0,0580 g, opgevangen 16,9 cm³ bij 15,4° C, bar.-stand 752,75 mm, mol.gew. 82,4.

De oorzaak der afwijking laat zich uit de n_D alleen niet afleiden. Deze waarde klopt vrij aardig met wat men in de literatuur opgegeven vindt.

Andere constanten waren niet bekend, zoodat deze niet als maatstaf voor de zuiverheid konden worden gebruikt.

Eerst later werd hieraan meer zorg besteed, toen bleek, dat vele dezer preparaten in het geheel niet zuiver waren.

Proeven met *heptaan* (prep. van SCHUCKARDT) uit petroleum gemaakt, $n_D^{20}=1,3990$.

1^e. Afgewogen 0,0445 g, opgevangen 11,15 cm³ lucht bij 15,6° C, bar.stand 752,75 mm, mol.gew. 95,9.

2^e. Afgewogen 0,0440 g, opgevangen 11,3 cm³ lucht bij 15,6° C, bar.stand 752,75, mol.gew. 93,5.

De overeenstemming tusschen de uitkomsten is vrij goed; van de theoretische waarde (100) wijken ze af.

Proeven met *cyclohexeen* (zie voor de eigenschappen van dit onzuivere preparaat p. 155).

1^e. Afgewogen 0,0527 g, opgevangen 15,35 cm³ lucht bij 15,9° C, bar.stand 752,75 mm, mol.gew. 82,6.

2^e. Afgewogen 0,0531 g, opgevangen 16,4 cm³ lucht bij 14,9° C, bar.stand 762,6 mm, mol.gew. 76,6.

3^e. Afgewogen 0,0483 g, opgevangen 14,35 cm³ lucht bij 16,0° C, bar.stand 752,75 mm, mol.gew. 81,0.

Deze stof geeft dus afwijkingen; later werd dit geval nauwkeuriger onderzocht.

De afwijkingen wijzen erop, dat gebruikelijke preparaten van onverzadigde stoffen, zooals cyclohexeen, eerder neiging hebben om afwijkingen te vertoonen dan preparaten van verzadigde stoffen.

Proeven met *methylcyclohexaan* (prep. van SCHUCKARDT), $n_D^{20}=1,4233$. Volgens de waarden opgegeven in de Fortschritte der Chemie ¹⁾ is deze n_D te laag; evenwel wijken de daar opgegeven indices veel van elkaar af.

¹⁾ 18, p. 521 (1925).

1^e. Afgewogen 0,0665 g, opgevangen 15,25 cm³ bij 16,0° C, bar.stand 752,75 mm, mol.gew. 104,8.

2^e. Afgewogen 0,050 g, opgevangen 12,9 cm³ bij 16,0° C, bar.stand 747,0 mm, mol.gew. 93,9.

Ook deze stof geeft belangrijke afwijkingen.

Als bewijs, dat hetzij onzuiverheden, hetzij de aan de stof inhaerente eigenschappen bij zulke afwijkingen een rol spelen, diene het volgende:

Het moleculairgewicht, bepaald van een *hexaanfractie* (kpt. 68°—69° C) verkregen uit een geberginiseerde paraffine ¹⁾, leverde twee kloppende waarden.

1^e. Afgewogen 0,0414 g, opgevangen 11,8 cm³ lucht bij 15,4° C, bar.stand 747,0 mm, mol.gew. 84,8.

2^e. Afgewogen 0,0484 g, opgevangen 13,8 cm³ lucht bij 15,4° C, bar.stand 747,0 mm, mol.gew. 84,8.

Nu men dus de methode vrijwel vertrouwen kon, werd voor de tweede maal het moleculairgewicht bepaald van de reeds besproken fracties van een door mij in de fabriek gekraakte olie.

De resultaten waren evenwel nog niet gunstig, zoodat ik er van moest afzien bruikbare waarden voor deze petroleumfracties te vinden.

Een opsomming van de resultaten toont dit direct:

Fractie 36—38, mol.gew.	71,0; 75,9 en 79,3.
„ 50—52 „	75,9; 79,5
„ 68—70 „	82,1; 79,0 en 89,4.
„ 70—72 „	86,7; 90,7
„ 78—80 „	105,4; 90,9
„ 98—100 „	99,1.

Door deze onderzoekingen werd aangetoond, dat onzuivere fracties geen goede uitkomsten geven met de verbeterde apparatuur. Men is dan allereerst geneigd dit toe te schrijven aan de aanwezigheid van hooger kokende producten, vooral, daar men niet met geheel enkelvoudige stoffen te doen heeft. Zeer zeker moet men dit feit voor de verklaring van afwijkende resultaten niet afwijzen, maar een eenigszins nadere beschouwing der kwestie doet vanzelf de vraag rijzen, of ook niet de zuivere koolwaterstoffen onder de omstandigheden der bepaling aan verandering onderhevig zijn.

¹⁾ Rec. 45, p. 284 (1926).

Daarnaast kan b.v. de chemische inwerking tusschen onverzadigde koolwaterstoffen en zwavelverbindingen optreden.

De verschillende mogelijkheden, die zich kunnen voordoen, zijn:

1^e. Kraking in gas- of vloeistoffase.

2^e. Polymerisatie in vloeistof- en dampfase.

3^e. Oxydatie bij de hooge temperatuur in de buis.

4^e. Chemische werking tusschen zwavelverbindingen en koolwaterstoffen.

Om er een beeld van te krijgen hoe de opgesomde factoren kunnen werken, werd een serie proeven genomen en wel met een mengsel van:

1^e. hexaan en aethylmercaptaan,

2^e. hexaan, aethylmercaptaan en cyclohexeen,

3^e. hexaan en cyclohexeen.

De hoeveelheden der verschillende stoffen waren bekend, zoodat op grond van voorgaande proeven het moleculairgewicht ongeveer berekend kon worden.

Het hexaan was een product verkregen door berginiseeren van paraffine ¹⁾.

Het cyclohexeen was een product der firma POULENC en had de volgende eigenschappen: $d_4^{20} = 0,8178$. $n_D^{20} = 1,4499$.

Door een Engler-destillatie van 50 cm³ werd het volgende kooktraject gevonden:

begin-kookpunt	82° C		
	—83° C	26	cm ³ = 52%
	—83,5° C	37	„ = 74%
	—84° C	43	„ = 86%
	—85° C	46,5	„ = 93%

Het product had dus een vrij behoorlijk kookpunt; de rest, 7%, was gedeeltelijk destillatie-verlies en gedeeltelijk een destillatie-residu, een bruin gekleurde vloeistof, waarvan het moeilijk is te zeggen of ze op het einde der destillatie door oververhitting in de bijna alleen met damp gevulde kolf ontstaan is, of dat ze reeds geheel of gedeeltelijk in het cyclohexeen aanwezig was.

Bij het vergelijken der constanten met die, welke de literatuur vermeldt, valt het hooge soortelijk gewicht en de hooge brekings-index op.

Dit blijkt uit de volgende cijfers ²⁾:

¹⁾ Rec. 1926 l.c.

²⁾ Rec. 48, p. 637 (1929).

$$d_4^{20} = 0,8102, \quad n_D^{22,1} = 1,44507.$$

Proeven met een mengsel van *hexaan*, *cyclohexeen* en *aethylmercaptaan* (80,9% + 16,2% + 2,9%):

1^e. Afgewogen 0,0283 g, opgevangen 9,45 cm³ lucht bij 15,2° C, bar.stand 757,89 mm, mol.gew. 71,3.

2^e. Afgewogen 0,0278 g, opgevangen 8,4 cm³ lucht bij 15,3° C, bar.stand 757,8 mm, mol.gew. 78,9.

Berekend was een mol.gew. van 83,6, uitgaande van de onderstelling dat het mol.gew. van het *cyclohexeen* 82 was.

Proeven van een mengsel van *hexaan* en *aethylmercaptaan* (96,55% en 3,45% van de zwavelverbinding):

1^e. Afgewogen 0,0413 g, opgevangen 11,6 cm³ lucht bij 15,3° C, bar.stand 757,8 mm, mol.gew. 84,8.

2^e. Afgewogen 0,0495 g, opgevangen 13,95 cm³ bij 15,5° C, bar.stand 757,8, mol.gew. 84,6.

Berekend was een mol.gew. van 84,0. Deze bepaling geeft dus goed kloppende waarden.

Proeven met een mengsel van *hexaan* en *cyclohexeen* (65,1% *hexaan* en 34,9% *cyclohexeen*):

1^e. Afgewogen 0,0415 g, opgevangen 12,1 cm³ bij 15,6° C, bar.stand 757,8 mm, mol.gew. 81,7.

2^e. Afgewogen 0,0360 g, opgevangen 11,0 cm³ bij 15,8° C, bar.stand 757,8 mm, mol.gew. 78,1.

Berekend was een mol.gew. van 83,8.

Uit de waarnemingen blijkt, dat de proeven met *hexaan* en *aethylmercaptaan* geen noemenswaardige afwijkingen geven. Anders is het met de fracties, welke *cyclohexeen* bevatten. Een der mogelijke oorzaken van de afwijking is, dat het aangenomen mol.gewicht niet klopt met het werkelijke. Dat het *cyclohexeen* zich abnormaal gedraagt, blijkt wel uit de drie gevonden mol.gewichten.

Om de afwijkingen bij het *cyclohexeen* nader te onderzoeken, werden zooveel mogelijk factoren, die aanleiding konden geven tot afwijkende uitkomsten, vermeden. Hiertoe werd een aantal proeven genomen met buizen, gevuld met waterstof. Al dadelijk deed zich hier de moeilijkheid voor, dat de waterstof door kleine poriën diffundeerde, zoodat het voorkwam, dat door waterstofverlies het water in de capillaire uitstreamingsbuis opsteeg. Door een goed sluitende apparatuur werd dit zooveel mogelijk vermeden, doch

geheel ondervangen kon men het bezwaar niet gemakkelijk; daarom werd later afgezien van het gebruik van waterstof en overgegaan tot stikstof. Door deze proeven werd absoluut geen verbetering bereikt. Het kenmerkende ervan is, dat de waarden in waterstof-atmosfeer hooger, en in lucht-atmosfeer lager zijn dan de theoretische.

1^e. Afgewogen 0,0524 g, opgevangen 13,9 cm³ bij 18,8° C; bar.stand 761,9 mm; badtemperatuur 167° C; mol.gew. 90,5.

2^e. Afgewogen 0,0598 g, opgevangen 16,4 cm³ bij 22,8° C, mol.gew. 88,6.

3^e. Afgewogen 0,0442 g, opgevangen 12,0 cm³ bij 21,0° C, bar.stand 766,0 mm, badtemp. 120° C, mol.gew. 88,7.

4^e. Afgewogen 0,0526 g, opgevangen 14,0 cm³ bij 22,6° C, bar.stand 762,54 mm, zelfde badtemp., mol.gew. 90,9.

5^e. Afgewogen 0,0584 g, opgevangen 14,3 cm³ bij 16,8° C, badtemp. 140° C, bar.stand 757,6 mm, mol.gew. 97,9.

6^e. Afgewogen 0,0466 g, opgevangen 10,4 cm³ bij 16,8° C, bar.stand 757,6 mm, zelfde badtemp., mol.gew. 107,4.

Werd stikstof als buisvulling gebruikt, dan werd bij 125° C een mol.gew. gevonden van 91,1.

7^e. Afgewogen 0,0522 g, opgevangen 13,8 cm³ bij 17,8° C, bar.stand 757,6 mm, mol.gew. 91,1.

Nu werd dikwijls geconstateerd, dat het afweegbuisje of bruin gekleurd of vochtig was.

In de meeste gevallen zal de vloeistof uit het afweegbuisje geheel verdampt zijn, daar de badtemperatuur altijd hoog genoeg was en de proef lang genoeg duurde. Bovendien is uit de Engler-destillatie gebleken, dat het product slechts een paar percent hooger kokende stoffen bevat, zoodat hierdoor het vochtig zijn van het buisje ook niet verklaard kan worden. Gaat men van de veronderstelling uit, dat een gedeelte van het cyclohexeen polymeriseert en in het buisje achter blijft, dan komt men, door het buisje ook na de proef te wegen, tot het gewicht van de verdampte hoeveelheid. In dit verband zijn twee proeven gedaan, waarbij in stikstofatmosfeer gewerkt werd:

1^e. Afgewogen 66,4 mg, verdampt 64,7 mg, opgevangen 16,7 cm³ bij 18,4° C, bar.stand 759,6 mm, mol.gew. berekend met de eerste hoeveelheid: 95,9; mol.gew. berekend met de tweede hoeveelheid: 93,2.

2^e. Afgewogen 54,6 mg, verdampt 52,5 mg, opgevangen 13,3 cm³

bij 22,1° C; mol.gew. berekend met de eerste hoeveelheid 100,1; mol.gew. berekend met de tweede hoeveelheid 96,3.

Hieruit blijkt, dat ook deze onderstelling niet juist is. Als de vloeistofdruppeltjes gecondenseerd cyclohexeen zouden voorstellen, afkomstig van de hoeveelheid cyclohexeendamp, die bij 135° C in het buisje aanwezig was, zou het gewicht hiervan ongeveer 0,4 mg bedragen.

Immers het weegbuisje heeft een inhoud van 0,1 cm³, en daar 52,5 mg een volume hebben van $13,3 \times \frac{1+0,004 \times 135}{1+0,004 \times 22,1}$ cm³, zal het gewicht van 0,1 cm³ bij die omstandigheden bedragen

$$\frac{52,5 \times 0,1}{13,3 \times \frac{1+0,004 \times 135}{1+0,004 \times 22,1}} = \text{ca. } 0,4 \text{ mg.}$$

Zoals men ziet kan gecondenseerd cyclohexeen evenmin de oorzaak van de afwijkingen zijn.

Verder werden eenige proeven gedaan om na te gaan, wat de invloed van de temperatuur op het cyclohexeen was. Hiertoe werd een hoeveelheid cyclohexeen in een dunwandig reageerbuisje ingesmolten; dit werd in een Carius-buis gebracht, die gevuld werd met stikstof, waarna deze buis werd dicht gesmolten. Dit geheel werd daarna in een schietoven op 140° C gehouden, waardoor het dunne reageerbuisje sprong en de damp de heele buis vulde. Na verloop van 50 uren werd nagegaan in hoeverre het product veranderd was.

Het s.g. was gestegen tot $d_4^{20} = 0,8333$, terwijl $n_D^{20} = 1,4507$ was.

Het s.g. steeg dus meer dan de n_D ; de n_D is in dit geval geen maat voor de zuiverheid.

Met dit product werd een destillatie uitgevoerd in een kolfje van 50 cm³. Het geheele kolfje + koeler werd leeg en gevuld gewogen, daarna werd gedestilleerd tot 91° C (Anschütz-thermometer) en het residu weer gewogen.

Totale gedestilleerde hoeveelheid	5,28 g,
waarvan tot 91° C overgegaan	<u>4,18 g</u>
	residu 1,10 g = ca. 21%.

Het destillaat tot 91° C had een $n_D^{20} = 1,4449$ en het residu een $n_D^{20} = 1,4747$. De invloed van de verhitting werd verder nagegaan door het bepalen der broomgetallen:

Broomgetal oorspronkelijk cyclohexeen	182,8.
„ „ destillaat tot 91° C	180,8.
„ „ residu	137,7.

De broombalans wordt dan

$$5,28 \times 182,8 \neq 4,18 \times 180,8 + 1,1 \times 137,7 \text{ of } 965,1 \neq 907,3.$$

Het bedrag aan de rechter zijde is ongeveer 6% minder dan dat aan de linker zijde van het \neq -teeken. Daar niet te verwachten was, dat het mol.gew. na deze ingrijpende verandering van het product de theoretisch juiste waarde zou opleveren, is van het destillaat tot 91° C slechts één mol.gewichtsbepaling gedaan. De gevonden waarde bedroeg 86 (theoretisch 82), was dus 5% te hoog.

Vermeld kan nog worden het onderzoek van J. S. DOTING.¹⁾

Een cyclohexeen der fa. POULENC werd aan gefractioneerde destillatie onderworpen. Hierbij moet direct opgemerkt worden, dat dit product een langer kooktraject had dan het door mij onderzochte. Het in het aangehaalde artikel vermelde cyclohexeen, waarvan DOTING de mol.gewichten onderzocht, had een kooktraject van 82,2°—89,4° C. Boven 89,4° C bleef echter nog een destillatie-residu over van 37%. Bij dit product steekt het door mij onderzochte, ofschoon zeker niet zuivere, product gunstig af.

Daarom is het niet verwonderlijk, dat DOTING geen goede waarden voor zijn cyclohexeen vond. Daar evenwel beide producten, wat hun eigenschappen betreft, vrij wijd uiteenloopen, blijft de vraag, of men beide stoffen met elkaar mag vergelijken.

Iets anders is het met het eerste destillaat van DOTING's cyclohexeen. Dit, volgens de brekingsindex, bijna zuivere cyclohexeen gaf een goed mol.gewicht, wanneer de bepaling in lucht bij 130° C werd uitgevoerd.

DOTING heeft door deze laatste waarneming het onderzoek met een belangrijk feit vermeerderd.

Een verder voortgezet onderzoek zou zich moeten bezig houden met de samenstelling van het handels-cyclohexeen en de wijze, waarop het is bereid. Immers nog niet opgelost is het feit, welke stof oorzaak is van de foutieve resultaten. Dit onderzoek valt evenwel buiten het kader van dit proefschrift.

Onderzoek van *capryleen*.

Toen het onderzoek betreffende het cyclohexeen afgesloten was

¹⁾ J. Instit. of Petroleum Technologists 13, p. 418 (1927).

en voordat DOTING zijn gunstige resultaten publiceerde, is getracht de resultaten van het onderzoek met vrij zuivere koolwaterstoffen uit te breiden, door een andere koolwaterstof te nemen. Hiertoe werd genomen een octeen-preparaat van de fa. SCHUCKARDT met de volgende constanten:

$$d_{\frac{4}{4}}^{27.2} = 0,7767, \text{ daardoor } d_{\frac{4}{4}}^{20} = 0,783.$$

$$n_{\text{D}}^{26.8} = 1,4170, \text{ daardoor } n_{\text{D}}^{20} = 1,4201.$$

Broomgetal 111,8 en 112,3; theoretisch 142,8.

In de literatuur (BEILSTEIN I, p. 221 (1918)) vindt men voor het s.g. b.v. $d_{\frac{4}{4}}^{20} = 0,7197$ en $n_{\text{D}}^{20} = 1,4132$.

Een destillatieproef van het onderhanden zijnde materiaal bracht nog eenige slechte eigenschappen aan het licht.

Gedestilleerd werd 20 cm³; hiervan gingen over:

tot 125° C	4,5 cm ³ = 22,5%
„ 130° C	11,5 „ = 57,5%
„ 135° C	13,0 „ = 65,0%
„ 140° C	14,5 „ = 72,5%
„ 150° C	16,0 „ = 80 %.

Veel kans op goede mol.gewichten heeft men dus niet.

Gevonden werden de volgende mol.gewichten, als van een met stikstof gevulde buis gebruik gemaakt werd:

1^e. Afgewogen 0,0414 g, opgevangen 7,2 cm³ bij 22,0° C, bar.-stand 771,6 mm, badtemp. 183° C, mol.gew. 138.

2^e. Afgewogen 0,0474 g, opgevangen 8,7 cm³ bij 21,0° C, bar.-stand als boven, badtemp. 200° C, mol.gew. 130,6.

Het theoretische mol.gew. is 112.

Verder werd nog van een ander preparaat gebruik gemaakt; 50 cm³ hiervan werden over natrium gedestilleerd en de voor- en naloop afzonderlijk opgevangen.

Tot 120° C ging over 16%, van 120—130° C ging over 72%, terwijl 88% totaal bij de destillatie werd terug gewonnen.

De eigenschappen van de hoofdfractie waren als volgt:

$$n_{\text{D}}^{20} = 1,4119; d_{\frac{4}{4}}^{23.8} = 0,7201, \text{ daardoor } d_{\frac{4}{4}}^{20} = 0,723.$$

Het broomgetal wees op het aanwezig zijn van een verzadigde verbinding; het bedroeg 130,1 in plaats van 142,8, was dus 8% te laag.

De tusschen 120° en 130° C kokende octyleen-fractie werd nog eens gedestilleerd, waarbij een fractie tusschen 122° en

126° C kokend werd opgevangen. (23 cm³ met een $n_D^{20}=1,4118$). Van dit preparaat werden eenige mol.gew. bepaald in stikstof-atmosfeer.

1^e. Afgewogen 0,0486 g, opgevangen 10,6 cm³ bij 21,0° C, bar.stand 758,4 mm, badtemp. 210° C, mol.gew. 111,5.

2^e. Afgewogen 0,0664 g, opgevangen 14,4 cm³ bij 21,0° C, zelfde bar.stand, badtemp. 230° C, mol.gew. 112,1.

Ook hier blijkt weer, dat met een zuiverder product de mol.gewichten beter met het berekende bedrag kloppen.

De conclusie van het onderzoek is, dat de methode van V. MEYER geen algemeen bruikbare methode is voor ongeraffineerde aardolie-distillaten.

Factoren, die het resultaat ongunstig kunnen beïnvloeden zijn: 1^e. de onzuiverheden van de stof; 2^e. de hoge badtemperatuur; 3^e. de aanwezigheid van zuurstof.

Daardoor heeft het geen zin moleculairgewichten te bepalen van de hiervoor beschreven petroleumfracties, en gebruik te maken van de verfijnde apparatuur, waarvan ik mij bij het onderzoek der vrij zuivere koolwaterstoffen bediende en die daar in het algemeen bruikbare resultaten gaf.

Nadere bespreking van eenige, bij zorgvuldige destillatie verkregen, fracties.

De hieronder te bespreken fracties zullen worden aangeduid met de kookgrenzen, waarbinnen ze bij de fractionnatie zijn opgevangen. Voor een volledig overzicht der eigenschappen wordt naar tabel 2 (p. 146 en 147) verwezen.

Fracties 60—70.

Deze fracties liggen in het gebied der hexanen.

Uit de grafiek (fig. 8, p. 144) blijkt, dat men te doen heeft met twee „toppen”. Terwijl de eerste ligt bij 64°—66° C, ligt de laatste bij 68°—70° C. Neemt men nu op grond van de grafiek aan, dat men te doen heeft met een n-hexaan en mogelijk met een of meer isomeren, dan is de volgende toets der kritiek, die we kunnen aanleggen, het nagaan der grootte van de brekingsindices.

Laten we allereerst de brekingsindices vergelijken, die het laatste gemeten zijn.

In October 1927 werden alle fracties kokend tusschen 60° en 70° C gemeten. Ongeveer een jaar daarvoor waren de fracties 66—68 en

68—70 gemeten; aangezien bleek, dat de indices aan verandering onderhevig waren, zijn deze waarden voor een algemeene vergelijking niet te gebruiken.

Er blijkt een maximum op te treden bij de fractie 66—68, hetgeen volgt uit de hier opgegeven refracties:

Fractie	n_D bij	$(n_D - n_C)10^4$	$(n_{G'} - n_C)10^4$
60—62	19,6° C = 1,3800	20,1	109,1
62—64	19,7° C = 1,3815	20,1	109,5
64—66	19,7° C = 1,3830	20,6	110,6
66—68	19,7° C = 1,3895	20,2	117,4
68—70	19,86° C = 1,3869	20,9	113,0

Direct moet opgemerkt worden, dat dit maximum vroeger niet aanwezig was, hetgeen blijkt uit de waarden, die hier volgen:

Fractie	n_D^{20}	$(n_D - n_C)10^4$	$(n_{G'} - n_C)10^4$
66—68	1,3854	23,5	114,3
68—70	1,3870	23,5	116,9

Het is dus werkelijk de fractie 66—68, die het meest veranderd is. Verder bleek uit de vergelijking van de dispersies, dat, relatief genomen, in hoofdzaak de waarde van $(n_D - n_C)$ veranderd is. Hierbij moet men wel bedenken, dat men dispersies vergelijkt, die bij verschillende temperaturen gemeten zijn. Algemeen neemt men echter aan, dat deze grootte betrekkelijk weinig van de temperatuur afhankelijk is. Wat de grootte van de brekingsindices betreft, deze zijn in alle fracties tusschen 60° en 70° C te hoog voor n-hexaan.

Voor n-hexaan geeft EISENLOHR¹⁾: $d_4^{20} = 0,6603$, $n_C^{20} = 1,37337$, $n_D^{20} = 1,37536$, $n_F^{20} = 1,37988$, $n_{G'}^{20} = 1,38365$, terwijl hieruit ook blijkt, dat de dispersie van hexaan $(n_{G'} - n_C) \times 10^4 = 102,8$ is, terwijl die van de fracties veel hoger zijn.

De stof, die de brekingsindices verhoogt, kan in deze fractie b.v. een hexyleen zijn. Hiervoor zijn de volgende constanten opgegeven:

$$d_4^{20} = 0,682, \quad n_D^{20} = 1,3960, \quad n_{G'} - n_C = 139,4 \times 10^{-4},$$

$$,, = 0,684, \quad ,, = 1,3973, \quad ,, = 128,0 \times 10^{-4}.$$

Allereerst moet opgemerkt worden, dat de juiste waarden van een hexyleen nog niet bekend zijn, zooals uit bovengenoemde cijfers

¹⁾ Z. Phys. Chem. 75, p. 588 (1910—1911). De waarden zijn op 20° C herleid.

blijkt. Globaal kan men echter van de zoeven beschouwde fracties zeggen, dat hexyleen en hexaan bestanddeelen kunnen zijn. Daar evenwel het broomgetal der fractie 68—70=12,0 is, kan slechts hoogstens 6% aan hexyleen aanwezig zijn. Een eenvoudige berekening leert nu, dat men met een mengsel van hexaan met 6% hexyleen geen $n_D = 1,3869$ bereikt, zoodat nog een ander lichaam aanwezig moet zijn. Deze derde stof zou b.v. methylcyclopentaan (kpt. 71° C) kunnen zijn. Deze stof heeft de volgende eigenschappen ¹⁾:

$$d_4^{20} = 0,7459, \quad n_C^{20} = 1,40758, \quad n_{He}^{20} = 1,40947, \quad n_F^{20} = 1,41465, \\ n_G^{20} = 1,41868.$$

Zoals duidelijk is, kan een klein percentage van deze stof het s.g. en den brekingsindex snel doen stijgen.

Neemt men voor een oogenblik aan, dat de brekingsindex voor mengsels een additieve eigenschap is, dan vindt men als percentage methylcyclopentaan: $X = \text{ca. } 30$; volgende uit:

$$(94 - X) \times 1,3754 + 6 \times 1,3960 + X \times 1,4095 = 1,3869 \times 100.$$

Dan zou het s.g. van het mengsel ongeveer in de buurt komen van 0,687, hetwelk uit de volgende berekening blijkt:

$$64 \times 0,660 + 6 \times 0,682 + 30,0 \times 0,746 = 0,587 \times 100.$$

Het werkelijke s.g. komt hiermede vrij goed overeen.

Gevonden werd n.l. $d_4^{20} = 0,6863$.

Intusschen wil ik geenszins beweren, dat de afgeleide samenstelling juist is. Dit houdt natuurlijk verband met het feit, dat de toegepaste wijze van berekening niet geheel goed kan zijn, daar de gebruikte physische constanten niet als additief mogen beschouwd worden.

Daarenboven zullen de gebruikte waarden der literatuur min of meer onjuist zijn, zooals reeds boven werd opgemerkt.

Dat nog andere stoffen aanwezig moeten zijn, wordt nog bevestigd door de waarnemingen, dat de fractie 68—70 geel werd, hetgeen gepaard ging met afzetting op den bodem van een product, dat nog geler gekleurd was dan de oplossing.

Ik wil evenwel dit terrein verlaten en nog eenige proeven bespreken, waarbij de fractie 68—70 uitgeschud werd met aniline. Hiertoe werd 20,5 cm³ vochtige aniline geschud met 20,5 cm³ der fractie 68—70 (bij kamertemperatuur).

Daar de eigenschappen der oorspronkelijke fractie reeds besproken

¹⁾ Fortschritte der Chemie 18, p. 521 (1925).

zijn, zullen slechts de eigenschappen van raffinaat en extract besproken worden. Ter verkrijging van het raffinaat werd de bovendrijvende laag in een schei-trechter eerst geschud met verdund HCl, dan met water en daarna gedroogd.

Het opmerkelijke is, dat alle kleurstoffen in het extract overgaan, zoodat men een absoluut heldere vloeistof verkrijgt; de geur is eveneens verbeterd.

Eigenschappen raffinaat: $n_C^{19.85} = 1,38302$, $n_D^{19.85} = 1,38524$, $n_F^{19.85} = 1,39007$, $n_G^{19.85} = 1,39416$.

Eigenschappen extract (geel): $n_C^{19.8} = 1,39581$, $n_D^{19.8} = 1,39811$, $n_F^{19.85} = 1,40364$, λ_G onzichtbaar.

De waarde voor n_D van het extract, die boven de bekende waarde van het hexyleen uitgaat, bewijst nog eens ten overvloede, dat behalve hexaan en hexyleen zeker een derde lichaam in de fractie aanwezig moet zijn.

Bovendien volgt uit de broomgetallen, dat het extract rijker aan onverzadigde verbindingen is dan de oorspronkelijke fractie; deze getallen zijn voor de fractie 12,0, voor het raffinaat 10,8 en voor het extract 15,9.

Het anilinepunt bereikt in de fractie 68—70 een hooge waarde, n.l. 57,2.

Dat de aniline bij iets hooger temperatuur beter scheidend werkt, blijkt uit de resultaten van een extractieproef, uitgevoerd bij 30° C. De brekingsindices van het raffinaat zijn lager dan bij de vorige proef, n.l. $n_C^{19.8} = 1,38291$, $n_D^{19.8} = 1,38496$, $n_F^{19.8} = 1,38983$, $n_G^{19.8} = 1,39392$; ze naderen evenwel bij lange na niet de waarden van hexaan.

Fracties 78—80 en 80—82.

Beide fracties hebben practisch dezelfde indices: $n_C^{20} = 1,3928$, $n_D^{20} = 1,3946$, $n_F^{20} = 1,3999$, $n_G^{20} = 1,4043$.

Wat de waarde van $n_D^{20} = 1,3946$ betreft, deze is veel te laag voor een cyclische koolwaterstof. Door nitreren werd aangetoond, dat benzol niet aanwezig is. Cyclohexaan en cyclohexeen, die aanwezig kunnen zijn, omdat hun kookpunt in de buurt ligt, domineeren niet, hetgeen duidelijk blijkt uit het s.g. en den brekingsindex. Deze constanten zijn n.l. van cyclohexaan $d_4^{20} = 0,7782$, $n_{He}^{20} = 1,4268$ ¹⁾.

¹⁾ Fortschritte der Chemie l.c.

Van cyclohexeen wordt opgegeven $d_4^{20}=0,8102$, $n_D^{22,1}=1,44507$ ¹⁾ en $n_D^{20}=1,4464$ ²⁾.

Verder is ook een anilinepunt van 54,1 onmogelijk, wanneer alleen een cyclische koolwaterstof, verzadigd of onverzadigd, aanwezig is. Het anilinepunt van cyclohexaan ³⁾ is n.l. slechts 36° C. Men is dus wel gedwongen aan te nemen, dat het mengsel paraffinen bevat. Hiervoor komen o. a. in aanmerking 2.4-dimethylpentaan met een kookpunt van 80,8° C en trimethylpropylmethaan met een kookpunt van 78,9° C.

Van beide koolwaterstoffen zijn sedert eenigen tijd zoowel het s.g. als de brekingsindex bekend ⁴⁾, ze bedragen n.l. voor het 2.4-dimethylpentaan $d_4^{20}=0,6731$ en $n_D^{20}=1,38233$, en voor het 2.2-dimethylpentaan $d_4^{20}=0,6737$ en $n_D^{20}=1,38223$.

Beide koolwaterstoffen verschillen dus, wat deze eigenschappen betreft, zeer weinig.

Daartegenover staat, dat twee oudere onderzoekers voor het tetramethylpropan eenige niet met elkaar kloppende waarden voor n_D en d opgeven, n.l. $n_D^{20}=1,3825$ ⁵⁾ en 1,3857 ⁶⁾, $d_0^{20}=0,6805$ en $d_4^{22}=0,6879$. De nieuwere onderzoekingen bevestigen in hooge mate de juistheid van MARKOWNIKOW's waarde.

Deze waarden voor de paraffinekoolwaterstoffen zeggen ons in ieder geval, dat de door mij gevonden waarde der fracties n.l. $n_D^{20}=1,3946$, die in den loop der jaren gestegen was van 1,3890 tot 1,3946, te hoog is om aan te nemen, dat veel van die koolwaterstoffen aanwezig zijn. Tot een zelfde conclusie komt men ook bij vergelijking van het s.g. der fractie ($d_4^{20}=0,7049$) en dat van de heptanen.

Bij de verandering van de brekingsindices der fractie 80—82 was de dispersie oorspronkelijk geweest ($n_G - n_C$) $10^4 = 120,2$, terwijl deze nu bedraagt 115,3, een verschijnsel, dat bij meer fracties is opgemerkt.

De verklaring zou men b.v. moeten zoeken in het feit, dat de

¹⁾ J. W. BRÜHL, J. prakt. Chem. 49, p. 240 (1891).

²⁾ H. I. WATERMAN en H. A. VAN WESTEN, Rec. 48, p. 639 (1929).

³⁾ J. CARPENTER, J. Inst. Petr. Techn. 14, p. 446 (1928) zie ook verder p. 166.

⁴⁾ GR. EDGAR en G. CALINGAERT, R. E. MARKER, J. Am. Chem. Soc. 51, p. 1483 (1929).

⁵⁾ MARKOWNIKOW, C. 1909, II, 587.

⁶⁾ C. 1906, I, 331 (omgerekend op 20° C).

stoffen met groote dispersie veranderd worden in polymeren van meer verzadigd karakter en met geringer dispersie.

Een vergelijking der dispersies is helaas niet mogelijk, daar de dispersies van deze paraffinen onbekend zijn.

Vergelijkt men de waarde $\frac{n_G - n_C}{d} = \frac{115,3 \times 10^{-4}}{0,7049} = 163,5 \times 10^{-4}$ met

die van cyclohexaan n.l. 155×10^{-4} ¹⁾, dan volgt ook daaruit, dat andere stoffen aanwezig moeten zijn.

Ter vergelijking diene nog het anilinepunt. Dit is 54,1 voor beide fracties, terwijl dit voor een heptaan uit petroleum (prep. SCHUCKART) 54,7 is. De literatuur geeft hogere waarden ²⁾.

Voor een cyclohexaan (POULENC) werd door mij gevonden 30,6, terwijl het ontmengingspunt voor cyclohexeen (POULENC) beneden -5°C ligt.

Ook de fractie 78—80 werd uitgeschud met aniline.

Vóór de raffinage waren de brekingsindices $n_C^{19,8} = 1,3928$, $n_D = 1,3947$, $n_F = 1,3999$, $n_G = 1,4042$.

Na het raffineeren waren deze $n_C^{19,8} = 1,39105$, $n_D = 1,39315$, $n_F = 1,39822$, $n_G = 1,40246$. Daarnaast staat een extract met $n_C^{19,7} = 1,40188$, $n_D = 1,40248$, $n_F = 1,40980$ (λ_G niet afleesbaar).

Ook de dispersie van het extract $n_F - n_C = 79,2 \times 10^{-4}$ is grooter dan die van het raffinaat, welke $71,0 \times 10^{-4}$ is.

De verdeeling der onverzadigde koolwaterstoffen blijkt uit de volgende broomgetallen: 12,1, (van het raffinaat) en 17,9 (van het extract). Een broomgetal van 12,1 komt overeen met ca. 6% C_6H_{12} of ruim 7% C_7H_{14} .

Fracties 94—100.

Daar de dispersies van de fracties wel, maar die van de meeste koolwaterstoffen, die in aanmerking komen, niet bekend zijn, kan hoofdzakelijk alleen de n_D^{20} vergeleken worden. Slechts voor n-heptaan is door verschillende onderzoekers een n_D opgegeven; voor de verschillende isomeren was dit getal tot voor kort niet bekend ³⁾. Een vergelijking der op 20°C herleide brekingsindices toont allereerst aan, dat de fracties, in de omgeving van 100°C kokend, niet uitsluitend uit n-heptaan kunnen bestaan.

¹⁾ Fortschritte d. Chemie 18, p. 521 (1925).

²⁾ J. H. CARPENTER, J. Instit. Petr. Technol. 14, p. 461 (1928).

³⁾ G. EDGAR, G. CALINGAERT, R. MARKER, J. Am. Chem. Soc. 51, p. 1483 (1929).

Houden we rekening met de n_D voor heptyleen, dan blijkt deze koolwaterstof in geen geval een domineerenden invloed op de samenstelling van het mengsel uit te oefenen, immers de brekingsindex voor heptyleen is lager dan die van de in aanmerking komende fracties. Daar er ook een „top” is in de buurt van 101°C , moet men waarschijnlijk op de aanwezigheid van cyclische koolwaterstoffen rekenen. Deze kunnen o. a. zijn aethylcyclopentaan en methylcyclohexaan, waarvan bij vergelijking blijkt, dat de brekingsindices veel te groot zijn. Ziehier de cijfers ¹⁾:

aethylcyclopentaan:

n_C	n_{He}	n_F	n_G	$(n_G - n_C) \times 10^4$
1,42612	1,41840	1,42332	1,42798	118,6

methylcyclohexaan:

1,42395	1,42630	1,43190	1,43658	126,3
1,42175	1,42390	1,42931	1,43367	119,2

Er moet evenwel ook op stoffen gerekend worden, die langzaam broom addeeren, hetgeen blijkt uit de broomgetallen van de fractie 96—97:

afgewogen hoeveelheid	broomgetal
54 mg	28,6
80,4 mg	24,6
99 mg	11,4

Deze broomgetallen blijken van dezelfde orde van grootte te zijn als die van de fractie 121—122.

Weegt men een veel grotere hoeveelheid af, dan vindt men voor de fractie 97—98 de volgende broomgetallen:

afgewogen hoeveelheid	broomgetal
612,6 mg	7,8
688,9 mg	7,6

Daar beide fracties tot eenzelfde „top” behooren, kan men zeggen, dat de hoeveelheid gemakkelijk toegankelijke dubbele bindingen, die met het broom reageren, ongeveer equivalent zal zijn met het laagste broomgetal. Men mag deze natuurlijk niet aanzien als dubbele bindingen, uitsluitend aanwezig in olefinen, daar immers van stoffen met twee dubbele bindingen, de eene sneller met broom

¹⁾ Fortschritte der Chemie 18, p. 521 (1925).

kan reageeren dan de tweede. Men heeft misschien wel te maken met lichamen als 2.4-dimethylpentadiëen met een kpt. 92°—94° C, $d_{4}^{20}=0,739$, $n_D^{20}=1,4395$ ¹⁾ of het 5-methylhexadiëen, kpt. 97°—99° C, $d_{4}^{20}=0,723$, $n_D^{20}=1,4286$ ¹⁾.

Uit de eigenschappen blijkt evenwel, dat het gehalte aan deze lichamen in de fracties niet groot kan zijn.

Een beschouwing der soortelijke gewichten leert ons, dat de waarden der fracties liggen tusschen die der verzadigde paraffinen en die der cyclische koolwaterstoffen. Immers de s.g. zijn voor n-heptaan = 0,6836²⁾, voor 3-aethylpentaan = 0,6984²⁾, voor 3-aethylpentaan = 0,721³⁾, voor hepteen 1 = 0,696⁴⁾, voor methylcyclohexaan ca. 0,773⁵⁾, voor aethylcyclopentaan = 0,761⁵⁾, voor 2-methylhexadiëen 2.4 = 0,723¹⁾.

Aangezien voor verschillende koolwaterstoffen de dispersie onbekend is, brengt ons een vergelijking van de waarden $\frac{n_{G'}-n_C}{d}$ niet veel verder. Qualitatief blijkt uit de beschouwing der physische eigenschappen van koolwaterstoffen en fracties, dat de d en n_D voor de fracties lager zijn dan voor de cyclische koolwaterstoffen.

Uit een beschouwing van de cijfers van H. I. WATERMAN en J. N. J. PERQUIN⁶⁾ blijkt, dat een grootte van ca. 110 voor $(n_{G'}-n_C)10^4$ bij heptaan wel waarschijnlijk is, waardoor de waarde van $\frac{(n_{G'}-n_C)10^4}{d}$

ruim 160 wordt, een waarde, welke beter bij de onderzochte fracties past.

Daar men toch met groote waarschijnlijkheid op cyclische koolwaterstoffen rekenen kan, zou de vergrooting van de specifieke dispersie, teweeggebracht door de onverzadigde koolwaterstoffen, opgeheven kunnen worden door eene geringe verlaging, die teweeggebracht kan worden door de cyclische koolwaterstoffen, immers deze specifieke dispersies zijn respectievelijk: voor paraffinen

¹⁾ J. prakt. Chem. 82, p. 75 en 76 (1910).

²⁾ BEILSTEIN, Bd. I, 4e druk (1918), p. 220.

³⁾ GR. EDGAR c.s., J. Am. Chem. Soc. 51, p. 1483 (1929).

⁴⁾ B. T. BROOKS, Chemistry of the Non-benzenoid Hydrocarbons. New York, 1922, p. 206.

⁵⁾ Fortschritte der Chemie 18, p. 521 (1925).

⁶⁾ Inst. of Petr. Technol. 13, p. 415 (1927).

160×10^{-4} , voor cyclische koolwaterstoffen 155×10^{-4} en voor diolefinen 220×10^{-4} 1).

Fractie 121—122.

Bij 121—122 ligt een maximum in de temperatuur-gewichtscurve. Binnen 1 graad gingen n.l. 81 g vloeistof over. De kleur dezer fractie was geel, hetgeen bij meerdere, ofschoon niet alle, fracties voorkomt. De brekingsindices bij de hoogst gemeten temperatuur ($13,85^\circ \text{C}$) bedroegen: $n_C = 1,41282$, $n_D = 1,41391$, $n_F = 1,41932$.

De paarse lijn was bij deze metingen niet te zien, zoodat de breuk $\frac{n_{G'} - n_C}{d}$ niet te berekenen was. Voor een dergelijke berekening komt alleen in aanmerking $\frac{n_F - n_C}{d}$, waarbij te bedenken is, dat het s.g. gemeten is bij een hogere temperatuur.

Deelt men de beide waarden op elkaar, dan krijgt men $\frac{0,0065}{0,740} = 88 \times 10^{-4}$.

Voor verbindingen met acht koolstofatomen volgen hier de overeenkomstige getallen:

$$\text{octaan } \frac{0,0059}{0,7074} = 84,4 \times 10^{-4}, \text{ di-isobutyl } \frac{0,00695}{0,6978} = 100 \times 10^{-4},$$

$$\text{3-aethylhexaan } \frac{0,00696}{0,7162} = 97 \times 10^{-4}, \text{ octyleen } \frac{0,0086}{0,7226} = 119 \times 10^{-4}$$

$$\text{1.2-dimethylcyclohexaan } \frac{0,00767}{0,7880} = 97 \times 10^{-4},$$

$$\text{2.4-dimethylpentadiën } \frac{0,01343}{0,7412} = 181 \times 10^{-4}.$$

Uit de beschouwing van dit overzicht volgt, dat de gevonden waarde die van octaan nabij komt; hoewel ze iets grooter is dan de berekende, kan toch uit de gevonden grootte de conclusie getrokken worden, dat n-octaan aanwezig is. Afgezien van het feit, dat het kookpunt der onder handen zijnde fractie dichtbij dat van n-octaan ligt, blijkt uit de gegevens, dat de $\frac{n_F - n_C}{d}$ voor deze koolwaterstof de laagst mogelijke is; door bijmenging van andere

1) AUWERS en EISENLOHR, J. prakt. Chem. 82, p. 72 (1910).
G. DIXMIER, Chim. et Ind. Num. Spécial, Sept. 1926.

hier in aanmerking komende stoffen wordt deze waarde alleen verhoogd, hetgeen blijkt, als men n-octaan mengt met cyclische en onverzadigde verbindingen. Is het dus waarschijnlijk, dat de fractie in hoofdzaak n-octaan bevat, dan rest nog de oplossing der vraag: wat bevindt zich nog meer in deze fractie?

Uit de tabel van EISENLOHR¹⁾ vindt men voor n-octaan bij 15,1° C een s.g. van 0,70743, wat vergeleken met mijn waarde (0,7335 bij 20° C) een aanzienlijk verschil uitmaakt. In verband met het feit, dat men met een gekraakte fractie te doen heeft, rijst het vermoeden, dat n-octyleen aanwezig is. Ofschoon de fractie een broomgetal vertoonde — over de kwantitatieve waarde hiervan wordt later gesproken —, blijkt bij nader inzien de bijmenging onmogelijk alleen uit n-octyleen te kunnen bestaan, daar b.v. in EISENLOHR's tabel¹⁾ voor n-octyleen als s.g. opgegeven staat 0,72559 bij 16,0° C.

Zelfs als de fractie geheel uit normaal octyleen bestond, zou dit het hoge s.g. niet verklaren. Hoewel men de aanwezigheid van hoeveelheden octyleen op bovengenoemden grond niet mag verwerpen, moet voor de verklaring van het hooger s.g. naar een andere stof gezocht worden. Er blijven als mogelijke bijmengsels nog over cyclische verzadigde en onverzadigde verbindingen, alsmede olefinen met meer dan één dubbele binding.

Bij de bepaling van het broomgetal deed zich de eigenaardigheid voor, dat het afnam, als de hoeveelheid afgewogen stof toenam.

Dit blijkt uit de volgende cijfers:

Afgewogen 0,0705 g, broomgetal = 22,5; afgewogen 0,0724 g, broomgetal = 26,6; afgewogen 0,0736 g, broomgetal = 24,1; afgewogen 0,01156 g, broomgetal = 15,4; afgewogen 0,2186 g, broomgetal = 9,2.

Afgezien van de onverzadigde verbindingen is het niet onwaarschijnlijk, dat een dimethylcyclohexaan met de volgende eigenschappen aanwezig is:

kpt. 121° C, $d_4^{20} = 0,7735$, $n_{He} = 1,4260$ ²⁾.

Van een berekening van de mogelijke samenstelling met behulp van de n_D en het s.g. is wegens de gecompliceerdheid afgezien.

Wat het raffineeren van een dergelijke fractie betreft, kan men op de volgende wijze te werk gaan, die veel lijkt op het z.g.n. Gray-

¹⁾ EISENLOHR, Z. phys. Chem. 75, p. 588 (1910).

²⁾ Fortschritte der Chemie 18, p. 521 (1925).

proces, hetwelk op het oogenblik in Amerika toegepast wordt¹⁾ voor het raffineeren van gekraakte benzine. Het proces berust op de polymeriseerende werking van bleekarden. Het eigenaardige, waarop door GRAY en anderen gewezen werd, is, dat in dampfase hoofdzakelijk di-olefinen met de bleekarde reageren, terwijl olefinen alleen in de vloeistoffase polymeriseeren²⁾. Men ziet de Gray-torens dan ook b.v. ingebouwd achter een destillatie-kolonne, waar de benzine van boven ontwijkt.

Ook door mij werd een opzet van glas tot 10 cm hoogte gevuld met grofkorrelige aarde. Bij een eerste proef, waarbij een gedeelte van de fractie 121—122 werd gedestilleerd, bleek de aarde niet werkzaam te zijn, terwijl het watergehalte van de aarde bij het terugloopen aanleiding tot stooten gaf. Daarom werd de aarde in een kroes boven de vrije vlam verhit, gegloeid en de proef herhaald. Zonder storing werden toen door destillatie twee fracties (1^e en 2^e destillaat) opgevangen, beide volmaakt kleurloos en van een meer aangename geur dan het uitgangproduct.

Het tweede destillaat werd als volgt verkregen: Nadat de inhoud van de destillatiekolf bijna geheel verdampt was, werd de vlam onder de kolf weggehaald, waardoor de door de aarde vastgehouden vloeistof gelegenheid kreeg in de destillatiekolf terug te loopen. Na verwijdering van de aarde uit de destillatieopzet, werd deze vloeistof afgedestilleerd.

Het eindkookpunt van de tweede fractie bedroeg 126° C, welke temperatuursverhoging niet door de polymerisatie alleen behoeft te wegegebracht te zijn, daar bij herdestillatie een fractie, die binnen één graad destilleerde, natuurlijk een iets wijder kookgebied kan hebben.

Een vergelijking tusschen den brekingsindex en de dispersie der fractie vóór en na de behandeling brengt nog een eigenaardigheid aan het licht:

oorspronkelijke fractie	$n_C^{13.85} = 1,41282$,	$n_D = 1,41391$,	$n_F = 1,41932$,
eerste destillaat	$n_C^{9.5} = 1,41211$,	„ = 1,41436,	„ = 1,41971,
tweede destillaat	$n_C^{9.5} = 1,41407$,	„ = 1,41630,	„ = 1,42176.

De dispersie van de oorspronkelijke fractie is n.l. belangrijk kleiner dan die van de destillaten; een verklaring is voor dit feit

¹⁾ W. GRUSE, *Petroleum and its products*, 1928, p. 161.

²⁾ F. T. GRAY en M. R. MANDELBAUM, *J. Ind. Eng. Chem.* 16, p. 913 (1924).

lastig te geven. Door de destillatie over aarde is er een lichaam of lichamencomplex verwijderd, hetwelk geel gekleurd was.

Het broomgetal bedroeg voor het eerste destillaat 9,4 en 9,4.

Het tweede destillaat bevatte echter nog lichamen, welke langzaam broom addeeren, hetgeen uit de broomgetallen blijkt:

Afgewogen 83,2 mg, broomgetal = 12,5; afgewogen 139,6 mg, broomgetal = 8,8; afgewogen 144,0 mg, broomgetal = 6,6 (5 min. inwerking).

Hoewel bij kleine hoeveelheden vloeistof en kleine broomgetallen de onnauwkeurigheid in de methode grooter wordt, blijkt uit deze cijfers wel duidelijk, dat, hoewel de onverzadigdheid sterk gedaald is door de destillatie, onverzadigde stoffen, die aanleiding geven tot afwijkingen bij de broomgetal-bepaling, nog niet geheel uit de tweede fractie verwijderd waren. Ten gevolge van die sterk gedaalde onverzadigdheid zijn de anilinepunten van de behandelde fractie hooger dan van eenige andere, n.l. 60,2 en 60,1 voor de beide fracties.

Ter vergelijking volgen hier eenige anilinepunten van onderzochte koolwaterstoffen:

octaan (SCHUCKARDT)	58,2	58,2	
octaan (uit octyljodide)	73,0,	73,2,	72,8
octaan (SCHUCKARDT)	55,5,	55,7	
octyleen	14,8	14,8	
m-dimethylcyclohexaan	49,4,	49,3 ¹⁾	

Het product had dus een anilinepunt, dat hooger was dan dat van het handelsproduct van SCHUCKARDT.

Het resultaat van het onderzoek voor de praktijk is, *dat door behandeling met bleekarde producten verkregen worden, die blijvend ongekleurd zijn en geen afzettingen meer vormen.* Verder is door het onderzoek gebleken, dat men op de aanwezigheid van verscheidene verbindingen moet rekenen, afgezien van de in kleine hoeveelheden aanwezige zwavelverbindingen.

Hoe hooger het kookpunt van de fractie stijgt, des te geringer wordt de kans om met eenige waarschijnlijkheid de samenstelling van een fractie na te gaan. Zoo kan men voor een fractie met een kookpunt van 111°—112° C aanvoeren, dat uit het betrekkelijk hoge anilinepunt (55,7°—55,8° C) blijkt, dat men bij deze fractie

¹⁾ Gemengde dimethylcyclohexanen 61° C; zie E. C. CRAVEN, Inst. Petr. Techn. 13, p. 817 (1927).

met de aanwezigheid van een verzadigde koolwaterstof rekening moet houden.

Daar de fractie bovendien een broomgetal heeft van 8,6—9,1, moeten ook onverzadigde koolwaterstoffen aanwezig zijn.

Wat het kookpunt betreft, moet men o. a. met de mogelijke aanwezigheid van de volgende stoffen rekening houden:

	kpt.	n_D^{20}	d
2.5-dimethylhexaan	ca. 108° C		0,692 ¹⁾ ($\frac{20}{4}$)
2.4-dimethylhexaan	110° C	1,4009	0,703 ²⁾ ($\frac{20}{4}$)
di-aethyl-isopropylmethaan	114° C		0,7084 ³⁾ ($\frac{15}{4}$)
6-methylhepteen	111,5°—112,5° C	1,3986	0,7125 ⁴⁾ ($\frac{20}{4}$)
4-methylhepteen	115° —120° C	1,4194	0,7411 ⁴⁾ ($\frac{25}{4}$)
1.1.2-trimethylcyclopentaaan	113,0°—113,5° C	1,4230	0,771 ⁵⁾ ($\frac{20}{4}$)
1.2.3-trimethylcyclopentaaan		1,4226	0,768 ⁵⁾ ($\frac{20}{4}$)

De n_D^{20} van de fractie bedraagt 1,4098. Men moet er niet op rekenen alle mogelijk-aanwezige octaan- en octyleenisomeren van elkaar gescheiden te hebben, want daarvoor liggen de kookpunten te dicht bij elkaar, terwijl bovendien niet alle verbindingen bekend zijn.

Fractie 139—140.

In dit gebied koken lichamen als b.v. 4 aethylheptaan ⁶⁾ met een s.g. van 0,7407 en een $n_D^{20}=1,4156$. Vergelijken we daarmee de eigenschappen van de fractie zelf, n.l. $d_{4}^{20}=0,7578$ en $n_D^{20}=1,4233$, dan blijkt reeds, dat men naar andere stoffen moet omzien. Onverzadigde kunnen hierbij weer niet den doorslag geven, want het broomgetal is slechts 7,25 en bovendien is van een der nonylenen met een kookpunt van 139,5°C het s.g. slechts 0,7434 ⁷⁾.

Waarschijnlijk moet men de bijmengsels zoeken in lichamen van het type:

¹⁾ L. CLARKE, Am. Chem. Soc. 31, p. 589 (1909).

²⁾ L. CLARKE, Am. Chem. Soc. 30, p. 1151 (1908).

³⁾ L. CLARKE, Am. Chem. J. 39, p. 572 (1908).

⁴⁾ BEILSTEIN, Erg. Bd. I, p. 94 (1928).

⁵⁾ BEILSTEIN, Bd. V, p. 39 en 40 (1922).

⁶⁾ E. OBERREIT, Ber. 29, p. 2004 (1896).

⁷⁾ E. SOKOLOFF, J. f. pr. Chem. N. F. 39, p. 446 (1889).

	kpt.	d_4^{20}	n_D^{20}
1.2.4-trimethylcyclohexaan	141°—143° C	0,780	1,430 ¹⁾
1.3.5- „	136°—137° C	0,770	1,428 ²⁾
1.1.3- „	137,5°—138,5° C	0,780	1,430 ³⁾

daar deze tot een verhooging zoowel van het s.g. als van den brekings-index kunnen bijdragen.

Fractie 148—149.

Volgens het kookpunt verwacht men hier een nonaan. Dat de fractie evenwel niet hoofdzakelijk uit n-nonaan bestaan kan, blijkt duidelijk uit het s.g. van deze koolwaterstof, n.l. $d_4^{20}=0,7177$ ⁴⁾, terwijl het van de fractie 0,7588 is.

Van de nonenen is te weinig bekend, om deze in het geding te betrekken. Bovendien is het broomgetal der fractie slechts 6,8, zoodat de eigenschappen van het verwachte noneen slechts geringen invloed op die van het mengsel van koolwaterstoffen hebben.

De hier gevolgde methode waarbij, zonder een binnen enge grenzen kokende fractie door chemische middelen uit elkaar te halen, getracht wordt, uitsluitend door gebruikmaking van fysieke eigenschappen, haar samenstelling te benaderen, zal naast de chemische methoden zeker haar plaats handhaven. Wat aan het veelvuldig toepassen van deze methode in den weg staat, is eensdeels het betrekkelijke geringe aantal fysieke constanten, dat mij ten tijde van het onderzoek voor analytische doeleinden ter beschikking stond, en dat ik zonder al te veel moeite en kosten kon bepalen, anderdeels het vrijwel ontbreken van betrouwbare fysieke constanten der zuivere in aanmerking komende stoffen. Van slechts enkele van de mogelijke isomeren zijn eenige fysieke constanten bekend.

b. Gasanalyses ⁵⁾.

Evenals bij alle andere hier beschreven gasanalyses werden alleen

¹⁾ J. F. EYKMAN, Recherches réfractométriques, éd. par A. F. HOLLEMAN, p. 336 (1918).

²⁾ *ibid.*, p. 334.

³⁾ E. KNOEVENAGEL, Ann. 297, p. 203 (1897).

⁴⁾ KRAFFT, Ber. 15, p. 1692 (1888).

⁵⁾ De gassen, die hier onderzocht zijn, waren ontstaan uit Panuco-olie bij de bereiding van verschillende asfaltsoorten, en treden pas op bij de destillatie in den tweeden trap.

De bij lagere temperatuur uitgevoerde eerste verhitting (1^e trap) geeft tot geen gasvorming aanleiding.

de absorptie-analyses gedaan, waarvan er hieronder eenige volgen.

PERCENTAGE GASSEN.

	a	b	a	b	a	b	a	a	b	a	b	a	b
H ₂ S	32,7	35,6	25,5	28,2	32,0	33,4	} 22,8	27,8	29,5	35,4	37,5	35,5	36,6
CO ₂	2,0	2,2	1,4	1,55	0,9	0,9		1,2	1,3	6,4	6,8	3,4	3,5
C ₂ H ₄	6,7	7,3	11,4	12,6	6,0	6,2	10,8	10,3	10,9	1,8	1,9	6,8	7,0
C ₆ H ₆	0,6		0,6		3,3		1,4	1,2		0,6			
O ₂	1,7		2,0		0,9			1,2		1,2		0,6	
CO	niet bep.		niet bep.		1,0			niet bep.		2,7		3,4	
Smpt K.S.	43° C		63—66° C		44—45° C		66° C	56° C					
Temp.													
Schwer- oel-seite			430° C		375° C		420° C	410° C		363° C			

a is de samenstelling van 100 cm³ gas gemengd met lucht; *b* van 100 cm³ luchtvrij gas, berekend uit de waarnemingen van *a*.

De boven aangegeven gasanalyses zijn te beschouwen als voorproefjes. Zij zijn in een tijdsverloop van vier maanden op verschillende dagen genomen, nooit eenige achter elkaar. Daarenboven zijn sommige niet geheel volledig, terwijl soms ook niet alle omstandigheden, waaronder gedestilleerd werd, genoteerd staan. Dit is wel gebeurd bij de later opgegeven analyses, waar bovendien verschillende op één dag kort na elkaar genomen zijn. Deze hebben echter geen betrekking op de destillatie van ruwe Panuco-olie, zooals de voorgaande, maar op de destillatie van mengsels dezer olie met zware destillaten (zie p. 135). Tusschen de waarden der analyses onderling een verband te leggen, houd ik daarom voor onmogelijk. Wel kunnen ze globaal vergeleken worden met de volgende analyses, op de aangegeven tijdstippen uitgevoerd. Daar het zuurstofgehalte hier klein was, is de samenstelling niet omgerekend op luchtvrij gas.

	no. 1	no. 2	no. 3	no. 4	no. 5	no. 6	no. 7	no. 8	no. 9
Tijd	15 ⁰⁰	15 ³⁰	16 ³⁰	15 ⁰⁰	16 ³⁰	16 ³⁰	17 ²⁰	15 ¹⁰	17 ³⁰
H ₂ S	10,2	11,7	10,9	9,4	14,3	2,5	3,5	15,2	8,3
CO ₂	3,8	4,4	4,7	5,1	3,5	7,5	7,9	5,3	4,2
C _n H _m	17,3	18,5	18,5	18,4	18,8	13,5	13,7	16,6	16,7
O ₂	0,2	0,5	0,2		0,3	0,2	0,2	0	0,3
CO		4,0	4,1		3,1	4,9	4,8	3,9	2,8
Temp. L ¹⁾	290° C	310° C	320° C	310° C	306° C	280° C	294° C	296° C	272° C
Temp. S ¹⁾	434° C	444° C	434° C	450° C	446° C	410° C	410° C	414° C	440° C
Temp.stoom	410° C	435° C	420° C						
Druk L	4,8 at	5 at	5,0 at	4,8 at	4,3 at	4,5 at	4,6 at	5,3 at	4,8 at
Druk S	1,5-2 at	2,0 at	2,0 at	2,0 at	1,9 at	1,5 at	1,4 at	1,8 at	1,9 at
Smpt. asf. K.S.	45°	45°-49°	44°-49°	43,5°	53°-56°	22°-24°	23°-24°	33°	ca. 39°- 43°

In het algemeen gesproken valt bij de hiervoor vermelde analyses op, dat bij hogere temperatuur het percentage zware koolwaterstoffen grooter is. Het is altijd grooter dan bij de gaspen, die ontstonden bij de destillatie van Panuco alleen.

Wat het zwavelwaterstofgehalte betreft, hierin is op het oog bezwaarlijk eenige regelmaat te bekennen. Wel staat vast, dat dit percentage veel geringer is dan bij de destillatie van ruwe olie. De eerste drie analyses geven een regelmatig beeld. De waarden voor de verschillende gaspen verschillen niet al te veel; de temperaturen, zoowel als de asfaltsmeltpunten loopen niet veel uiteen. Blijkbaar waren hier gedurende eenige uren de omstandigheden, waaronder gedestilleerd werd, vrij constant.

Des te verrassender is het resultaat, als men de analyses no. 4 en 5 bekijkt. De destillatietemperaturen verschillen nagenoeg niets, terwijl het smeltpunt van de asfalten zeker 10° verschilt, wel een bewijs, dat men met een sterk uiteenlopende samenstelling van het te destilleeren mengsel te doen had. Deze beschouwing geeft tevens eenige verklaring voor het zwavelwaterstofgehalte der gaspen. Wij wezen er reeds op, dat dit bij de destillatie van Panuco alléén veel hooger was dan bij het destilleeren van bovengenoemd mengsel. *Daar, waar het te destilleeren mengsel percentsgewijze de meeste ruwe olie bevat, zal, bij overigens gelijke temperatuur, de hoogst smeltende asfalt en het hoogste H₂S-gehalte verkregen worden.*

¹⁾ De temperatuur wordt gemeten op de plaats waar de olie den buizenoven verlaat.

Gasanalyse no. 6 en 7 zijn onderling weer vrij constant. Het te destilleeren mengsel was waarschijnlijk weer vrij rijk aan smeerolie-destillaat. Bij 410° C is het asfalt-smeltpunt slechts 22°—24° K.S., terwijl het volgens analyse no. 8 33° K.S. zijn kan. Dientengevolge is èn door de groote verdunning van de ruwe olie èn de lage temperatuur het H₂S-gehalte laag.

Wat het CO₂-gehalte betreft kan men globaal genomen zeggen, dat de temperatuur en de samenstelling van het aan destillatie onderworpen mengsel den doorslag geven. De volgende verklaring geeft ongeveer het gedrag der ontledingen aan. Stelt men voorop, dat de ontleding het gevolg is van stoffen, die vooral aanwezig zijn in het keteldestillaat, b.v. naftenezuren, dan zal een mengsel rijk aan keteldestillaat een groote CO₂-vorming geven, als ook de temperatuur meewerkt¹⁾. Een hooge temperatuur en een groote verdunning der Panuco met destillaten zouden dan de voorwaarden zijn voor overvloedige CO₂-vorming²⁾.

Zooals analyses no. 1, 2, 3 en 9 laten zien, werd op een temperatuur van ca. 440° C een asfalt met een smeltpunt van ca. 45° K.S. geproduceerd. Het CO₂-gehalte schommelt tusschen 3,8 en 4,7%. Bij een bijna gelijke temperatuur, maar met een mengsel rijker aan ruwe Panuco-olie (analyse no. 5), waarbij het smeltpunt ligt tusschen 53° en 56° K.S., daalt het CO₂-gehalte iets, terwijl het H₂S-gehalte hooger is dan bij de nos. 1, 2, 3 en 9.

Vergelijken wij nu analyses no. 6, 7 en 8, waarbij de temperatuur ongeveer gelijk is, n.l. ca. 410° C, dan blijkt uit no. 6 en 7, dat een laag smeltende asfalt geproduceerd wordt, hetwelk wijst op een groote verdunning met keteldestillaat. Dit maakt, dat bij deze temperatuur het CO₂-gehalte hoog was (7,5 en 7,9%); daarmee gepaard ging een laag H₂S-gehalte. Dat het mengsel veel keteldestillaat bevatte, blijkt ook daaruit, dat een aan Panuco rijker mengsel (analyse no. 8) bij dezelfde temperatuur een hooger smeltende asfalt geeft (33° K.S.), gepaard gaande met een hooger H₂S-gehalte en een lager CO₂-gehalte.

¹⁾ Het zuurgetal der zwaardere smeerolie-fracties is veel grooter dan van de lichte oliesoorten. In het eerste geval varieert het van 0,25 tot 1, van S₁ tot S-eindkoeler, terwijl het bij de L-fractie 0,1 is. Van de asfalt is het ca. 0,15 (bepaald van een soort met een smeltpunt van 125° K.S.).

²⁾ Een uitzondering hierop vormt het CO₂-gehalte der gassen bij het destilleeren van ruwe Panuco alleen, zie kolom 6 op p. 175.

c. Asfaltonderzoek.

Voor het onderzoek van het asfalt is gebruik gemaakt van de bepaling der onoplosbaarheid in tetrachloorkoolstof. Een zuivere carbenen-bepaling is het dus niet, immers het carbeengehalte is het gedeelte, hetwelk onoplosbaar in tetrachloorkoolstof, maar oplosbaar in zwavelkoolstof is. Bij deze onoplosbaarheidsbepaling slaat men dus naast elkaar neer: carbenen, koolstof en mogelijke minerale bestanddeelen. De laatsten kan men hier buiten beschouwing laten, want ze zijn in het Mexicaansche asfalt niet aanwezig.

Er blijft nu nog na te gaan, wat men eigenlijk bepaalt en wat de waarde van de bepaling is. Wanneer een asfalt oververhit werd, bleek een groep lichamen te ontstaan, die door den ontdekker RICHARDSON carbenen genoemd werd, en die door hem gedefinieerd werden als lichamen, die onoplosbaar in tetrachloorkoolstof, maar oplosbaar in zwavelkoolstof waren en die volgens hem klaarblijkelijk ontstonden door de behandeling, die het materiaal had ondergaan bij de vorming op hooge temperatuur¹⁾.

Het carbeen-gehalte is een aanduiding voor de zorg, die er besteed is bij de fabricatie van asfalt. In de beste asfaltsoorten, bereid uit Californische petroleum, heeft men gevonden, dat het percentage carbenen varieerde van 7 tot minder dan een half percent²⁾.

Het voorgaande geeft in het kort aan, wat men aan de bepaling van het carbeengehalte heeft. Echter stuit de uitvoering ervan op moeilijkheden en deze wil ik hier aan een nader onderzoek onderwerpen. Het was KIRSCHBAUM³⁾, die ook tot de conclusie kwam, dat de carbenen het resultaat waren van oververhitting, maar, dat bij de bepaling van de carbenen afwijkende waarden gevonden werden, indien verschillende chemici deze uitvoerden.

Mc. KENZIE⁴⁾ bestudeerde de verschillende factoren, die een invloed hadden op de bepaling. Zoo vond hij, dat de tetrachloorkoolstof aan een bepaalde zuiverheidsgraad moest voldoen.

Eenige van zijn ervaringen zijn opgenomen in de methode, die de American Society for Testing Materials voor de bepaling van

¹⁾ RICHARDSON and FOREST, J. Soc. Chem. Ind. 24, p. 310 (1905).

²⁾ P. E. SPIELMANN, Bituminous substances, p. 72 (1925).

³⁾ KIRSCHBAUM, Municipal Engineering 35, p. 349 (1909), geciteerd volgens Mc. KENZIE, Ind. Eng. Chem. 2, p. 124 (1910).

⁴⁾ Studies on the carbenes, Ind. Eng. Chem. 2, p. 124 (1910).

carbenen voorschrijft. Zoo moet van de tetrachloorkoolstof alles, wat beneden 70° C kookt, afgedestilleerd worden.

RICHARDSON ¹⁾ beschreef reeds, dat het neerslag van de carbonen zeer fijn verdeeld was, en dat, na oplossing van het asfalt in het oplosmiddel, dit een nacht ter coagulatie moest blijven staan. Dit wijst dus op een colloïd, dat uitvlokt, waarbij dan natuurlijk de vraag rijst of deze tijd van uitvloeking voldoende is.

Mc. KENZIE vond, dat na 4 dagen staan het carbeengehalte niet meer toenam en dat b.v. na 2 dagen staan een even groot carbeengehalte verkregen werd als na 1½ week, indien maar een zeer dicht filter gebruikt werd. Ook het licht heeft invloed, waarop reeds D. B. W. ALEXANDER ²⁾ de aandacht vestigde. Twee proeven met een asfalt uit Texas-petroleum leverden de volgende cijfers:

	Carbeen gehalte		
	1 ^e dag	2 ^e dag	3 ^e dag
		toeneming	toeneming
A	7,3%	0,2%	0,1%
B	11,4%	3,2%	0,6%

Proef A was geheel in het donker geschied, de 2^e proef niet. Er is dus een niet te loochenen toename van het carbeengehalte, als de geheele bewerking: oplossen, coaguleeren en filtrereen, in het licht plaats heeft.

Bij een Bermudez-asfalt, dat onder gewone omstandigheden geen carbonen bevatte, kon na 3 weken staan in het zonlicht een gehalte van 1,3% „carbonen” gevonden worden; iets dergelijks doet ook het Trinidad-asfalt. Vanaf dit oogenblik sprak men dan ook van carbonen en pseudo-carbenen.

De eerste soort slaat in 12 uur in het donker neer en de laatste slaat neer in het licht, maar gewoonlijk niet binnen twaalf uur.

Verder vond Mc. KENZIE de conclusie van KIRSCHBAUM bevestigd. Werd n.l. een Bermudez-asfalt, waarvan 97,9% in zwavelkoolstof oploste, telkens 2 uur op 150°, 205°, 260°, 315° en 370° C verhit, dan vertoonde zich bij de laatste temperatuur een gehalte aan carbonen van 10,0+0,7%, waarvan de eerste waarde het gehalte aan „ware” carbonen voorstelt. Na de verhitting op 315° C was

¹⁾ The modern asphalt pavement, 2^e Ed., p. 546.

²⁾ Ind. Eng. Chem. 2, p. 244 (1910).

er nog geen spoor van carbenen te vinden. Het percentage, onoplosbaar in CS_2 , steeg bij de laatste verhooging van $55^\circ C$ van 0,9 plotseling op 2,7. KIRSCHBAUM vond iets dergelijks, al verschilde de kwantitatieve waarde van die van Mc. KENZIE. Dat de kwestie toch niet zoo eenvoudig is, bewijst een andere proef met geraffineerde Bermudez-asfalt, waarbij na verhitting op $370^\circ C$ geen carbenen door Mc. KENZIE gevonden werden, terwijl KIRSCHBAUM voor eenzelfde soort 25,8% vond.

Ook bij een Californische asfalt nam het carbeengehalte vrij plotseling toe na verhitting gedurende twee uur op $370^\circ C$.

Na 2 uur verhitten op:	$205^\circ C$	$260^\circ C$	$315^\circ C$	$370^\circ C$
Carbenen in %	1,7	2,2	4,0	15,0
Pseudo-carbenen in %	4,2	3,8	5,8	1,5

Te denken geeft het feit, dat, nadat men een oplossing van asfalt in CCl_4 22 dagen buiten in een flesch had laten staan, 13,7% pseudo-carbenen gevonden werd, terwijl bij het openen van de flesch de sterke reuk van HCl werd waargenomen. Bovendien werd in de carbenen chloor gevonden (3—4%). Is dit werkelijk het geval, dan zou men ook voor de „echte” carbenen niet met een zuiver uitvlokkend verschijnsel te doen hebben, maar moet men zich eerst een chemische werking denken. Men ziet dus, dat deze carbenenbepaling tot vergaande beschouwingen aanleiding geeft. Hoe Mc. KENZIE zelf de inwerking verklaart, is niet geheel duidelijk, want als door de inwerking van het licht HCl gevormd wordt en dit neerslaand werkt op sommige stoffen, dan gaat dit toch niet op voor de echte carbenen, die in het donker neerslaan. Dat HCl carbenen neerslaat, werd door Mc. KENZIE aangetoond; bovendien vond hij, dat tengevolge van verhitting lichamen gevormd werden, die in tetrachloorkoolstof onoplosbaar zijn.

ALEXANDER¹⁾ wilde niet aan deze laatste conclusie gelooven. Hij was de meening toegedaan, dat het licht chloor vrijmaakt, hetwelk op de onverzadigde verbindingen zou inwerken; in verband hiermede werd door hem een proef verricht.

Hij vond hierbij, dat b.v. blauw licht zeer gunstig was voor de vorming van carbenen. De proeven, die hij met geraffineerde Trinidad-asfalt nam, bewezen n.l., dat in blauw licht 16,6% „car-

¹⁾ Ind. Eng. Chem. 2, p. 244 (1910).

benen" neersloeg en in rood licht 0,8%. Nadat echter beide filtraten aan zonlicht waren blootgesteld, was het eindresultaat voor beide bepalingen niet hetzelfde. Dit sluit natuurlijk het feit niet uit, dat het asfalt niet gekraakt geweest was, daar van de voorbereiding niets bekend is.

Ook ALEXANDER vermeldt, dat de carbenen chloorhoudend zijn, daar evenwel door hem geen onderscheid gemaakt werd tusschen echte en pseudo-carbenen, is deze opgave niet van zooveel waarde als die van MC. KENZIE.

Het bezwaar, dat licht een invloed op de bepaling heeft, wordt bij de tegenwoordige methode daardoor ondervangen, dat men het coaguleeren in het donker laat plaats hebben en het filtreeren enz. zeker niet in de felle zon zal doen. Om de invloed van oververhitting na te gaan werden door ALEXANDER eenige monsters asfalthoudende olie op een temperatuur van 205° C verhit tot ze asfalt werden.

oplosbaarheid in C Cl₄

		na 6 uur staan der op-			na nogmaals 6 uren	
		lossing in het zonlicht			staan in het zonlicht	
		verschil			verschil	
monster 1 penetratie	51	99,8%	98,9%	0,9%	97,0%	1,9%
„ 2 „	25	99,4%	98,2%	1,2%	94,8%	3,4%
„ 3 „	21	99,5%	98,9%	0,6%	94,1%	4,8%

Vergeleken met de boven opgesomde carbeenbepalingen kan men zich voorstellen, dat ALEXANDER zei: „het asfalt, gemaakt door verdamping bij betrekkelijk lage temperatuur ontleedt niet zóó ver, dat carbenen optreden; dit bevestigt dus de theorie, dat ze ontstaan door kinking in den destillatieketel. De inwerking van het licht laat ze evenwel nog altijd ontstaan, speciaal wanneer een asfalt gemaakt is met een lage penetratie.”

Het laatste gedeelte der conclusie heeft geen betrekking op hetgeen men tegenwoordig onder carbenen verstaat en kan dus vervallen. Het beste bewijs, dat ALEXANDER's carbenen niets te maken hebben met hetgeen men tegenwoordig hieronder verstaat, bewijst zijn proef met geraffineerde Trinidad-asfalt.

Oplosbaar in C S ₂	99,7%		
a. Oplosbaar in C Cl ₄ na 15 ¹ / ₂ u. in zonlicht	73,9%	25,8%	„carbeneren”
b. Oplosbaar in C Cl ₄ (zelfde tijdsduur, maar de kolf is bedekt geweest met een wit en zwart papier)	99,3%	0,4%	„
a. Filtraat na 6 maanden in getemperd licht		2,5%	„
b. Filtraat na 6 maanden in de kast		0,5%	„
a. Na 7 ¹ / ₂ uur zonlicht		4,0%	„
b. „ 7 ¹ / ₂ „ „		17,0%	„

Uit al het voorgaande mag de conclusie getrokken worden, dat *carbeenvorming in ieder geval een gevolg is van veranderingen in het materiaal, teweeggebracht door de verhoogde temperatuur.*

Wat nu de door mij onderzochte asfaltsoorten betreft, welke verkregen waren door destillatie onder atmosferischen druk, geven de hieronder volgende analyses een niet al te overzichtelijk beeld.

Bepaald werd het gedeelte van het asfalt, hetwelk niet in tetrachloorkoolstof oplost.

Beperken wij ons eerst tot het onderzoek der producten van de Borrmann-installatie, dan moeten wij bedenken, dat men hier met laag smeltende asfalten te doen heeft, daar immers de installatie niet bruikbaar is voor het bereiden van asfalt met een hoog smeltpunt.

Men kan dus verwachten, dat het in tetrachloorkoolstof onoplosbare deel niet groot zal zijn, wat met de opgegeven cijfers overeenstemt.

Indien niet anders vermeld staat, is een extractie volgens SOXHLET met papieren huls uitgevoerd.

Smeltpunt volgens KRÄMER SARNOW 27°.

Afgewogen hoeveelheid	18,8105 g.		
Onoplosbaar gedeelte	0,015 g = 0,1%.		
Smeltpunt	44° K.S.	Smeltpunt	58° K.S.
Afgewogen	29,5678 g.	Afgewogen	22,1965 g.
Onoplosbaar	0,049 „	Onoplosbaar	0,005 „
In percenten	0,17.	In percenten	0,02.

Een regelmatigheid zit er dus in deze waarden niet. Wat de waarden verkregen voor hooger smeltende asfalten betreft, volgen hier de resultaten van de asfaltsoorten, welke door keteldestillatie onder atmosferischen druk zijn ontstaan.

Hier treft men de meest uiteenlopende waarden aan.

Smeltpunt	79° K.S.	Smeltpunt	76° K.S.
Afgewogen	29,2740 g.	Afgewogen	11,9040 g.
Onoplosbaar	0,0520 „	Onoplosbaar	0,0170 „
In percenten	0,18.	In percenten	0,14.

Voor de soort met een smeltpunt 90°—100° K.S. werd gevonden:

Afgewogen	16,1991 g.	Afgewogen	14,5865 g.
Onoplosbaar	0,0180 „	Onoplosbaar	0,0268 „
In percenten	0,11.	In percenten	0,18.

Monsters met smeltpunt 100°—110° K.S.

Afgewogen	16,9745 g.	Afgewogen	2,4366 g.
Onoplosbaar	0,0740 „	Onoplosbaar	0,0036 „
In percenten	0,43.	In percenten	0,15.

Meth. oplossen in de koude ¹⁾).

Monsters met smeltpunt 110°—120° K.S.

Afgewogen	19,0494 g.	Afgewogen	2,3534 g.
Onoplosbaar	0,0434 „	Onoplosbaar	0,5960 „
In percenten	0,23.	In percenten	25,3.

Meth. oplossen in de koude ¹⁾).

Afgewogen	14,1828 g.
Onoplosbaar	0,8018 „
In percenten	5,65.

Monsters met smeltpunt 120°—130° K.S.

Afgewogen	16,5610 g.	Afgewogen	2,0471 g.
Onoplosbaar	1,6178 „	Onoplosbaar	0,6276 „
In percenten	9,7.	In percenten	30,7.

Meth. oplossen in de koude ¹⁾).

Monsters met een smeltpunt 125°—135° K.S.

Afgewogen	1,0752 g.	Afgewogen	2,1074 g.
Onoplosbaar	0,4215 „	Onoplosbaar	0,8158 „
In percenten	39,2.	In percenten	38,7.

Meth. oplossen in de koude ¹⁾).

¹⁾ ABRAHAM, Asphalts and Allied Substances, New-York 1920, p. 527.

Wat men uit al deze waarden ziet, is een stijging in het percentage „onoplosbaar”, als het smeltpunt hooger wordt. Deze stijging blijkt echter niet regelmatig te zijn. Uit de boven gegeven cijfers zou men geneigd zijn tot een verandering in de samenstelling van het asfalt te concluderen, indien het smeltpunt tusschen 110° en 120° K.S. ligt. Uit de cijfers blijkt evenwel, dat dit punt niet scherp te bepalen is, immers voor een asfalt met een smeltpunt tusschen 120° en 130° K.S. werd bij 2 verschillende asfaltmonsters 9,7 en 31% aan onoplosbare bestanddeelen gevonden. Welke factoren hier de samenstelling beïnvloeden, is slecht na te gaan. Een destillatieketel is in dit opzicht een slecht te reguleeren vat. Van de voor de hand liggende factoren komen allereerst de temperatuur en de tijdsduur in aanmerking. Voor de bereiding van de asfalten met een hoog smeltpunt was de temperatuur van de olie gewoonlijk 385° C. Uit den aard der zaak zegt dit cijfer natuurlijk weinig, want de eigenschappen van het te destilleeren mengsel worden ook bepaald door de temperatuur van de rookgassen, bemetseling en ketelwand. Het meer of minder roeren van de olieinhoud speelt hier bovendien een groote rol. Dan is er nog de tijdsduur, gedurende welken de olie op de hooge temperaturen blijft. Ook in dit opzicht is het proces in een destillatieketel soms moeilijk onder de knie te houden, zoodat door een heet gewelf het asfalt langer dan noodig aan de hooge temperatuur kan blootgesteld blijven.

3. DUITSCHE METHODE.

Gedeeltelijke Borrmann-destillatie.

De door mij onderzochte „topping”-installatie te Vlissingen werd gebruikt voor het „toppen” van Mexicaansche olie. Zij bestond uit 8 lagen buizen, waarvan elke laag uit 3 buizen opgebouwd was, en 1 laag, welke 2 buizen bevatte. De buizen zelf, naadlooze Mannesmann-pijpen, werden over een lengte van 167 cm verwarmd, hadden een inwendigen diameter van 82 mm en een uitwendigen van 88 mm.

De installatie verwerkte op het oogenblik van onderzoek ca. 1000 liter Panuco per uur (s.g. 0,975—0,985); in een speciaal geval bedroeg dit b.v. 933 l, wat omgerekend met een s.g. van 0,985 een bedrag uitmaakt van 917 kg.

De olie werd in de onderste laag van den oven ingelaten en verliet den oven bovenaan. Direct onder de buislagen bevond zich een kolenvuurtje, dat voor de verwarming zorg droeg. Er bestond dus gelijkstroom tusschen olie en rookgassen.

De te destilleeren olie had een watergehalte van 0,5%, terwijl, bij een eindtemperatuur van ca. 140° C van de olie, 3,5 gewichts procent werd afgedestilleerd.

De scheiding tusschen damp en vloeistof had zooals gewoonlijk plaats in een dampafscheider en werd vergemakkelijkt door het inblazen van oververhitten stoom.

Omtrent het temperatuurverloop der olie in den verhitter werden door mij eenige metingen verricht. De bedrijfsleider had de vriendelijkheid gehad aan het eind van de derde buis uit de eerste laag (van onder af gerekend) een thermometerhuls te bevestigen¹⁾. Zoodoende was de temperatuurstijging in de eerste drie buizen te meten. Uit de metingen bleek nu, dat de temperatuur bij het binnenkomen der olie ca. 55° C bedroeg en aan het einde van de derde buis gestegen was tot 103°—110° C. Daar de eindtemperatuur 140° C bedroeg, vindt dus het grootste gedeelte der warmte-opname reeds plaats gedurende de strooming door de drie onderste buizen.

Hoeveel warmte wordt er nu opgenomen? Van de in dezen oven verkregen 3% destillaat kookt 12% beneden 100° C, 52% beneden 150° C en 77,5% beneden 180° C. Neemt men aan, dat bij 110° C 17% in dampvorm aanwezig kan zijn, dan is voor de verhitting van deze olie per uur noodig:

$$917 \times 0,5 \times (110 - 55) \text{kcal} = 25230 \text{ kcal aan vloeistofwarmte en}$$

$$917 \times 0,03 \times 0,17 \times 80 \text{ kcal} = 374 \text{ kcal aan verdampingswarmte.}$$

Er moeten dus 25600 kcal per uur toegevoerd worden. Willen we nu den z.g.n. warmte-doorgangscoefficiënt berekenen, d.w.z. het aantal calorieën, dat per m² verwarmend oppervlak per uur per graad temperatuurverschil tusschen de twee vloeistoffen overgedragen wordt, dan moeten hiertoe de grootte van het verwarmend oppervlak en de temperatuur der rookgassen bekend zijn. Voor het verwarmend oppervlak vinden wij in verband met de lengte der buizen van 1,67 m en den uitwendigen diameter van 0,088 m voor de 3 buizen tezamen: $3 \times 1,67 \times 3,14 \times 0,088 = 1,385 \text{ m}^2$.

Voor het meten van de rookgastemperatuur werd gebruik gemaakt van een pyrometer (nikkel-nichroom), opgesloten in een porceleinen buis. Door een gat in den wand van de verbrandingskamer bestond de gelegenheid den pyrometer juist op de plaats van de drie eerste

¹⁾ Het is mij een aangename plicht de Heeren BRAAT en ZAALBERG hier op deze plaats voor hun moeite te bedanken.

buizen in te voeren. De gemeten temperatuur schommelde natuurlijk. Als gemiddelde is een bedrag van 500° C aangenomen. Ter berekening van het gemiddelde temperatuurverschil is gebruik gemaakt van de logarithmische formule:

$$\frac{t_1 - t_2}{\ln \frac{t_1}{t_2}}, \text{ welke ingevuld de volgende waarde oplevert:}$$

$$\frac{(500 - 110) - (500 - 55)}{\ln \frac{500 - 110}{500 - 55}} = \frac{55}{\ln \frac{445}{390}} = \frac{55}{2,3 \log_{10} 1,14} = \frac{55}{0,13} = 423^\circ \text{ C.}$$

Het aantal overgedragen kcal per m² V.O. per uur per graad C temperatuurverschil bedraagt dan:

$$\frac{374 + 25230}{1,385 \times 423} = 43,7.$$

Berekenen wij het overeenkomstige getal voor de geheele installatie, dan vinden we voor de toegevoerde warmte:

$$917 \times 0,5 (140 - 55) = 38970 \text{ kcal aan vloeistofwarmte,}$$

$$917 \times 0,03 \times 0,45 \times 80 = 990 \text{ kcal aan verdampingswarmte;}$$

toegevoerd worden dus 39960 kcal.

Het verwarmend oppervlak bedraagt voor de 26 buizen: $26 \times 1,67 \times \pi \times 0,088 \text{ m}^2 = 11,99 \text{ m}^2$.

Ter berekening van het gemiddelde temperatuurverschil werd een waarneming gedaan van de temperatuur der gassen, die den schoorsteen ingingen. Deze was 220° C, zoodat het gemiddelde temperatuurverschil bedroeg:

$$\frac{(500 - 55) - (220 - 140)}{\ln \frac{500 - 55}{220 - 140}} = \frac{365}{2,3 \log_{10} 5,56} = \frac{365}{1,714} = 213^\circ \text{ C. De door-}$$

gangscoefficiënt bedraagt dus: $\frac{39960}{11,99 \times 213} = 15,6 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{uur} \cdot \text{graad C.}$

Voor het nader onderzoek van deze installatie is een bepaling van den stroomingstoestand zeer gewenscht. Daartoe moeten wij

de waarde van de breuk $\frac{D v s}{z}$ kennen.

Vergelijken wij deze waarde met de Amerikaansche cijfers, dan zijn wij gedwongen de Europeesche eenheden om te rekenen.

In de breuk is: D = diameter van de pijp in inches, v = gem. snelheid der stroomende vloeistof in feet/sec, s = soortelijk gewicht der vloeistof bij $t^\circ \text{C}$, z = viscositeit der vloeistof in centipoises.

Bij deze installatie is de pijpdiameter 82 mm en het soortelijk gewicht der olie bij $15^\circ \text{C} = 0,985$. Dit getal is evenwel in deze formule niet te gebruiken. Aangezien in het beschouwde stuk de temperatuur van 55° tot 110°C toeneemt, zal men alle factoren bij een gemiddelde temperatuur moeten nemen.

Bepalen wij de gemiddelde temperatuur volgens de logarithmische formule, dan vinden we:
$$\frac{110 - 55}{2,3 \log. \frac{110}{55}} = 79,7^\circ \text{C}.$$

Willen wij daarnaast den stroomingstoestand bij de intrede van de olie in den oven weten, dan moet men alle veranderlijke grootheden bij een temperatuur van 55°C kennen.

Allereerst de snelheid.

De hoeveelheid doorgepompte olie bedraagt:

$$933 \text{ l per uur} = \frac{0,933}{3600} = 0,000259 \text{ m}^3 \text{ per sec.}$$

$$\text{De doorsnede is } \frac{\pi d^2}{4} = \frac{3,14 \times 0,0822^2}{4} = 0,00528 \text{ m}^2.$$

De snelheid wordt dus:

$$v = \frac{0,000259}{0,00528} = 0,049 \text{ m/sec} = 4,9 \text{ cm/sec} = 0,16 \text{ ft/sec.}$$

Bij 55°C wordt als soortelijk gewicht der olie $0,96$ ¹⁾ aangenomen.

De viscositeit werd uit BROWNLEE's²⁾ opgaven berekend en bedroeg 1085 cp bij 55°C .

$$\text{De waarde van de breuk } \frac{D v s}{z} \text{ wordt dus } \frac{82 \times 0,16 \times 0,96}{25,4 \times 1085} = 0,0004569 \text{ in Amerikaansche eenheden.}$$

In ieder geval blijkt hieruit, dat de stroomingstoestand *ver beneden de kritische ligt*; immers is de waarde, waarbij de stroomingstoestand verandert, in deze Amerikaansche eenheden uitgedrukt, ongeveer 0,2 — 0,3.

¹⁾ De verandering van het s.g. met de temperatuur is grafisch uitgezet in het Technologic Paper no. 77. Bureau of Standards.

²⁾ BROWNLEE en COBURN, Oil and Gas, J. 22, p. 90 (8 Nov. 1923).

³⁾ Zie noot 3 op p. 15.

Men is dus, wat de verwarming betreft, in een zeer ongunstigen toestand; deze wordt ook niet opgeheven als de gemiddelde temperatuur van de stroomende vloeistof 80° C is.

Analyses van de gassen, die bij het „toppen” van Mexicaansche olie ontwijken.

De in de voorgaande bladzijden geschetste „topping”-installatie voldeed niet aan alle eischen, die men aan een dergelijke inrichting mag stellen. Dit bleek duidelijk uit het onderzoek van den stroomings-toestand der verhitte olie. Nu mag men in dit oordeel niet te ver gaan en de geheele installatie voor ondeugdelijk verklaren. Zoo geven de hier beschreven gasanalyses geen reden om aan de bruikbaarheid van een dergelijke installatie te twijfelen; tot op de hiervoor aangegeven eindtemperatuur der olie was ze *zeer zeker bruikbaar*. Of dit ook in voldoende mate het geval zal zijn, als bij hoogere temperatuur gedestilleerd moest worden, is m. i. te betwijfelen.

Van de Mexicaansche olie werd in den besproken buizenoven slechts 3,5% en in onder vacuum staande ketels nog 7,5% afgedestilleerd. Dit feit wijst er al op, dat men de temperatuur liefst niet te hoog opvoerde.

Wat de van tijd tot tijd verrichte gasanalyses betreft, deze vertoonen geen overeenstemming, hetgeen ook niet te verwachten was. De optredende kinking kan in het algemeen plaats vinden:

- a. op de heetste plaats der rookgassen; deze kunnen daarbij in aanraking zijn met koude of heete olie;
- b. op de plaats waar de olie haar maximumtemperatuur bereikt heeft;
- c. door inwerking van oververhitten stoom.

Bij deze inrichting was de koude, in laminaire beweging stroomende olie in aanraking met de heetste rookgassen. Dit was dus de eerste plaats waar kinking op kon treden. Het onder b. genoemde geval treedt hier zeker niet op, daar de eindtemperatuur der olie ver beneden de kraaktemperatuur ligt. Over de inwerking van den oververhitten stoom, waarvan de temperatuur b.v. 250° C was en die in den dampafscheider toegelaten werd, valt weinig te zeggen. Waarschijnlijk is het niet, dat hier kinking zou optreden. Als er dus gassen ontstaan, zal men met groote waarschijnlijkheid het onder a. opgegeven geval als verklaring moeten aannemen.

Daar de verhitting vrij onregelmatig is, kan men verschillende resultaten verwachten. Immers, de rookgassen, ontstaan uit de verbranding van een eenvoudig kolenvuur, zijn niet ieder oogenblik van dezelfde temperatuur. Daar ieder kwartier het vuur nagezien werd, zijn er gewoonlijk telkens viermaal per uur dezelfde omstandigheden.

Daarbij komt ook, dat de eindtemperatuur der te verhitten olie soms tot 175° C, inplaats van tot 140° à 150° C opliep, waaruit men mag concludereen, dat de rookgastemperatuur soms vrij sterk schommelde.

Hier volgen eenige gemiddelde opgaven van rookgas- en olietemperaturen:

Tijd	Rookgastemperatuur	Olietemperatuur	Tijd
te 4 ⁰⁰ u.	510° C	155° C	te 4 ⁰⁰ u.
4 ⁰⁴	520° „	150° „	4 ⁰⁷
4 ⁰⁸	500° „	132° „	4 ¹⁵
4 ¹²	495° „	140° „	4 ²⁰
4 ¹⁸	485° „	130° „	4 ²⁵
4 ²⁰		145° „	4 ³⁰
4 ²⁵		145° „	4 ³⁵
4 ³¹	480° „	145° „	4 ⁴⁰
		132° „	4 ⁴⁵
		150° „	4 ⁵⁰
		150° „	4 ⁵⁵
		152° „	5 ⁰⁰

De gasanalyses geven het volgende beeld: Van een gasmengsel waren op 98,8 cm³ gas aanwezig 0,7 cm³ zware koolwaterstoffen en 7 cm³ zuurstof. Omgerekend op een luchtvrij gasmengsel wordt het aethyleengehalte 1,0%.

Een tweede maal werd bij een duplo-analyse berekend op luchtvrij gas het volgende gevonden:

no. 2)	CO ₂	6,4	no. 3)	6,4
	C _n H _m	0,6		0,6
	CO	—		1,2

Aangezien H₂S bijna niet aanwezig was, is hier CO₂ en H₂S gezamenlijk bepaald.

Ook werden de volgende waarden berekend op luchtvrij gas gevonden:

no. 4)	CO ₂	0,7	no. 5)	0,5
	C _n H _m	0,2		0,3
	CO	1,2		—

Gewoonlijk bevatte het ruwe gasmengsel 20—25% lucht. Opge-merkt kan worden, dat het gehalte aan zware koolwaterstoffen bij de laatste twee analyses ongeveer binnen de waarnemingsfouten valt. Bij analyses 1, 2 en 3 is dit natuurlijk niet het geval.

De analyses geven echter een eenigszins foutief beeld, hetwelk veroorzaakt wordt, doordat de bij de destillatie ontstane gassen van de laatste benzinedampen ontdaan werden door koeling met ingespoten water.

In hoeverre de hoeveelheid water wisselde, is mij onbekend.

In ieder geval kan men ook daardoor bij eenige analyses het geheel of bijna ontbreken van CO₂ en H₂S verklaren. De gasmonsters hadden dan ook niet de penetrante reuk van zwavelwaterstof. Door dit wasschen is het dus onmogelijk de werkelijke waarde van de in water oplosbare gassen te bepalen.

De gasanalyses bewijzen, dat er bij de verhitting in dezen oven *toch eenige ontleding optrad.*

HOOFDSTUK II.

VACUUM-DESTILLATIE.

A. BESPREKING DER METHODEN IN HET ALGEMEEN.

De vacuum-destillatie van aardolie treedt in de laatste jaren steeds meer op den voorgrond. Wat men er in de handboeken over vindt, is niet al te veel. De Engelsch-Amerikaansche literatuur bevat weinig belangrijks over dit vraagstuk.

REDWOOD ¹⁾ laat het in het midden, of de gemaakte kosten werkelijk opwegen tegen de verbetering van het product.

BACON en HAMOR ²⁾ zijn reeds iets scherper in hun kritiek. Ofschoon het geheele proces in eenige regels afgedaan wordt, vinden ze toch nog gelegenheid te betoogen, dat volgens Amerikaansche raffinadeurs de grootere kosten der installatie niet opwegen tegen de betere hoedanigheid der producten.

Ook D. T. DAY ³⁾ laat zich ongeveer op dezelfde manier uit.

Meer aandacht heeft men in Duitschland aan deze kwestie besteed.

Dr. SINGER vermeldt in het door hem bewerkte derde deel van het standaardwerk van ENGLER en HÖFER ⁴⁾ „Das Erdöl” ettelijke namen van constructeurs.

Het is logisch, dat men juist bij het destilleeren van zware oliën er aan denkt, alle mogelijke methoden te gebruiken om de zoo gevreesde ontleding tegen te gaan.

Een dezer methoden is de vacuum-destillatie.

Wat de hoogte van het vacuum betreft, SINGER wees er op ⁵⁾, dat een verlaging van 100° C van het kookpunt der olie in de bestaande apparatuur niet bereikt werd. De vacuum-destillatie beteekent volgens hem niet een scherpere fractionneering, maar een verlaging

¹⁾ „Petroleum”, 2^e uitg., 1922, dl. 2, p. 507.

²⁾ BACON en HAMOR, American Petroleum Industry 1916, dl. 2, p. 458.

³⁾ Handbook of the petroleum industry 1922, dl. 2, p. 353.

⁴⁾ Het derde deel van „Das Erdöl” verscheen in 1911.

⁵⁾ „Das Erdöl”, 1911, dl. 3, p. 335.

van de destillatie-temperatuur en een versnelling van de destillatie.

Over dit eerste punt is vrij veel geschreven. In de praktijk bleef dikwijls een scherpe fractionatie achterwege, daar de met groote snelheid uit den ketel weggezogen dampen vloeistofdruppeltjes meesleepten. Pas na het nemen van bepaalde voorzorgsmaatregelen was het mogelijk bruikbare smeerolie te verkrijgen. Zoo werd een meer of minder scherpe fractionneering der oliedampen bewerkstelligd door de z.g.n. gecombineerde koeling. De dampen werden daarbij eerst door lucht gekoeld en daarna door water. Het op een gegeven oogenblik overgaande mengsel van oliedampen werd daardoor in een dikke visceuse olie en een lichtere kraakolie gescheiden.

Het is te begrijpen, dat een dergelijke methode, die een eerste poging van gecontroleerde deflegmatie is en die men nog altijd toegepast ziet, niet aan alle eischen voldoet. De tegenstanders van het fractionneeren in vacuum wezen meestal op deze praktische bezwaren, die vaak technische bezwaren waren.

Voorstanders wezen op de mogelijkheid, dat de verhouding der dampspanningen bij verschillende drukken en temperaturen een andere kon zijn. UBBELOHDE en MECKLENBURG¹⁾ destilleerden, om de kwestie nader te toetsen, telkens 300 cm³ van een gasolie bij 12 mm, 100 mm, 200 mm en 748 mm Hg druk.

Werd op de abcis de hoeveelheid destillaat in percenten uitgezet en op de ordinaat de kooktemperatuur, dan bleek men vier lijnen te verkrijgen, welke aan elkaar evenwijdig loopen. Wat de soortelijke gewichten en de brekingsindices betreft, ook deze waren voor de vier fracties bijna gelijk, althans voor de eerste 60% destillaat. Afwijkingen daarna kunnen volgens hem aan optredende kaking worden toegeschreven.

Zooals men ziet, zijn deze resultaten niet sprekend voor een betere scheiding, wanneer in vacuum gedestilleerd wordt. Anders schijnt het geval te worden, wanneer men in kathode-vacuum destilleert. Bij groote verlaging van druk treedt dan eindelijk het geval op, dat de verdamping alleen aan het oppervlak der vloeistof plaats heeft. Een spatten en stooten van de kokende vloeistof treedt daardoor niet op, zoodat het gevaar, dat vloeistofdruppeltjes meegevoerd worden, veel geringer wordt. Bij dit verschijnsel is de druk, door de vloeistofhoogte op de onderste vloeistoflagen uitgeoefend, relatief

¹⁾ ENGLER, Bd. I, p. 148 (1913).

zoo groot, dat bij de betreffende lage temperatuur het kookpunt daar niet bereikt kan worden.

Bij een dergelijke destillatie-methode kan men een beter resultaat verwachten, al was het alleen reeds, omdat de vloeistof zoo rustig kookt ¹⁾. Daar evenwel de uitvoering van een dergelijke methode in de praktijk in 1929 nog op groote moeilijkheden stuitte, kan van een verdere bespreking voorloopig afgezien worden ¹⁾. Men heeft dus in de praktijk rekening te houden met een stootende en spattende vloeistof.

Wat kan men nu eigenlijk van een vacuum-destillatie verwachten?

Het groote voordeel is allereerst de verlaging van de kooktemperatuur. Dit ziet men het beste aan de opgave van KRAFFT voor het kookpunt van n-heptadekaan ²⁾.

Druk	Kooktemperatuur
760 mm Hg	303° C
100 „ „	223° „
50 „ „	201,5° „
30 „ „	187,5° „
20 „ „	177° „
10 „ „	161° „
Kathodenlicht-vacuum ³⁾	81° „

Sterk in het oog loopend is de verlaging van het kookpunt bij het geringer worden van den druk. Hierin ligt natuurlijk ook de aantrekkelijkheid van het gebruik van kathodenlicht-vacuum. Over de verlaging van het kookpunt, die men bij verschillende aardolie-fracties zal verkrijgen, publiceert GURWITSCH ⁴⁾ eenige gegevens, waarvan we hier slechts de verlaging voor een aardolie-fractie met een kookpunt tot 500° C beschouwen.

Het eindkookpunt is bij 100 mm druk 384° C; bij 50 mm 355° C; bij 30 mm 333° C; bij 20 mm 317° C; bij 10 mm 293° C en bij 5 mm 271° C.

Daar de meeste ontledingen in de buurt van 330° C merkbaar

¹⁾ Men zie in dit verband H. I. WATERMAN en E. B. ELSBACH, Chem. Wkbl. 1929, p. 469.

²⁾ L. GURWITSCH, Wissenschaftliche Grundlagen der Erdoelverarbeitung, Berlin 1924, p. 203.

³⁾ Ber. 1896, p. 1317.

⁴⁾ L. GURWITSCH, l.c., p. 205.

worden ¹⁾, moet men, wat de ontleding der destilleerende koolwaterstoffen betreft, beneden deze temperatuur blijven, d.w.z. men moet, als men vacuum alleen gebruikt, in dit geval onder een druk van ca. 20 mm werken.

Op het oogenblik, dat GURWITSCH den tweeden druk van zijn geciteerde werk bezorgde, bestond waarschijnlijk een inrichting, waarin alleen in vacuum zonder gebruikmaking van stoom gedestilleerd werd, niet. Dit zal ook dáaraan gelegen hebben, dat in de bestaande ketel-apparatuur een vacuum van 20 mm niet bereikbaar was. Immers bij den in de apparatuur boven de vloeistof heerschen den druk moet nog worden opgeteld de druk van de vloeistofzuil in den ketel, zoodat er in de praktijk geen sprake meer van was, dat onder een werkelijken druk van 20 mm gedestilleerd kon worden zonder van stoom gebruik te maken.

Er zijn op het oogenblik processen, waarbij de olie alleen in vacuum gedestilleerd wordt. De moeilijkheden, die men bij het invoeren van zulk een proces te overwinnen heeft, schuilen allereerst in den bouw van de apparatuur zelf en in het dichthouden ervan. Wat de apparatuur betreft, kan men de oplossing zoeken in vermindering van de vloeistofhoogte, terwijl het vermijden van lekken en het opvoeren van het door de pomp te bereiken vacuum onder de tweede mogelijkheid valt.

De ketels en leidingen, die SCHULZE ²⁾ voor zijn proces gebruikte, waren dan ook alle gelascht. Afsluitingen door flenzen werden zoo veel mogelijk vermeden.

Een niet te onderschatten gevaar is het aanbranden der olie aan de heete ketelwanden. Bij zuivere vacuum-destillaties moet men dus naar inrichtingen uitzien, die het aanbranden tegengaan. De slechte geleiding voor warmte dwingt ons naar middelen te zoeken om de warmte-overdracht van metaal op olie te vergrooten.

Gelukkig heeft men, door den stroomingstoestand van de vloeistoffen, de warmte-overdracht binnen zeer wijde grenzen in de hand. Om nu van een zoo gunstig mogelijken stroomingstoestand verzekerd te zijn, bleef men tot nog toe altijd gebruik maken van stoom, als men in vacuum destilleerde.

Wordt met stoom alleen gedestilleerd, dan is de ideale ge-

¹⁾ Zie STEINSCHNEIDER, J. Inst. Petr. Technol. 11, p. 514 (1925).

²⁾ Ind. Eng. Chem. 18, p. 789 (1926).

wichtssamenstelling van het olie-watmengsel pM gew. deelen olie en $(760 - p)18$ gew. deelen water, waarin: p = de dampspanning van de olie bij de bepaalde temperatuur en M = het moleculairgewicht. Per deel olie worden dus $\frac{(760 - p)18}{pM}$ deelen water verbruikt. Wordt de totale druk in den ketel lager, b.v. P in plaats van 760 mm Hg, dan is de samenstelling van het destillatiemengsel $(P - p)18$ water + pM olie, zoodat men door het gebruik van een vacuum aan water bespaart $\frac{(760 - p)18}{pM} - \frac{(P - p)18}{pM} = \frac{18(760 - P)}{pM}$ per deel olie. Hoe hooger het vacuum wordt, des te grooter de besparing aan stoom. Heeft men het stoomverbruik van te voren vastgelegd, dan kan door een vergrooten van het vacuum de destillatie-temperatuur verder verlaagd worden. Kan men in de praktijk een vacuum van 50 mm bereiken (het is de vraag of dit gaat met een Steinschneider-installatie), dan is de boven geschetste methode vrij ideaal. De grootste moeilijkheid, het ontstaan van kraakproducten, zou men grootendeels vermeden hebben. Ontstaan deze niet, dan behoeven ook geen fractionnatie-apparaten aangebracht te worden, waarin de kraak-fractie van de ongekraakte smeerolie gescheiden wordt.

Wat men bij gebruik van stoom ook voor een groot gedeelte tegen gaat, is het aanbranden der charge. De beweging in de vloeistof-massa wordt grooter, zoodat althans eenigermate voor een turbulente strooming gezorgd wordt. Natuurlijk zal deze beweging der vloeistof-deeltjes nooit zoo geheel binnen de contrôle vallen, als bij het pompen der olie door een buis, waarbij men de snelheid regelen kan. Daardoor staat het roeren in een ketel altijd achter bij het in beweging brengen van de olie in een buizenoven. Bovendien is het roeren afhankelijk van de hoeveelheid stoom, die doorgeblazen wordt, een hoeveelheid, die men niet ad libitum vergrooten kan. Eensdeels zal men dit overmatig vergrooten niet doen uit geldelijke overwegingen en anderdeels niet, omdat toename van de hoeveelheid stoom spatten en slechte deflegmatie met zich meebrengt.

De goede werking van de installatie hangt echter ook af van het feit, of de evacuatie werkelijk tot op 50 mm kan worden doorgevoerd. Immers de dampspanning van het water is: bij 15° C $12,7$ mm Hg; bij 20° C $17,4$ mm Hg; bij 25° C $23,5$ mm Hg; bij 30° C $31,5$ mm Hg.

De temperatuur van het destillaat is dikwijls slechts eenige tientallen graden hooger dan die van het koelwater. Een groot temperatuurverval bestaat dus niet op ieder punt. De dampspanning van het water blijft natuurlijk altijd in de apparatuur heerschen. Alles hangt er dus van af, hoever het koelwater het destillaat-mengsel kan koelen. Zeer koud water is derhalve voor de installatie van voordeel. Bij het bespreken der door mij onderzochte installatie zal blijken, dat dit daar niet het geval was.

Er zijn nu in de laatste jaren eenige pogingen gedaan de vacuumdestillatie-apparatuur, zooals zij door de Brünn-Königsfelder-fabriek afgeleverd wordt, te verbeteren.

Voor deze nieuwe pogingen besproken worden, zullen enkele regels gewijd worden aan de vacuumdestillatie, zooals zij door STEINSCHNEIDER¹⁾ is ontworpen.

STEINSCHNEIDER maakt gebruik van een cilindrischen ketel, voorzien van een inwendigen vuurgang. De circulatie der rookgassen is daardoor beter geworden dan bij cilindrische ketels, die van buiten verhit worden. Ook het verwarmend oppervlak is daardoor grooter geworden, hetgeen eveneens een voordeel is. Onder en boven den vuurgang liggen stoomslangen; de stoom, die daar doorheen geblazen wordt, zorgt voor de circulatie der oliedeeltjes langs de wanden van den vuurgang.

Verder bevat de Steinschneider-ketel een aftap-inrichting voor pek en twee opzetten. Bij ketels, die dienen voor de destillatie van ruwe olie onder atmosferischen druk, vindt men dikwijls maar één dom. Daar echter bij vacuumdestillatie het volume der dampen zeer groot wordt en dus een groote snelheid en wellicht drukverhooging zou optreden, wanneer alles slechts door één leiding zou worden afgevoerd, wordt gebruik gemaakt van 2 opzetten. SCHULZE heeft dit aantal bij zijn proces zelfs opgevoerd tot tien. Bij STEINSCHNEIDER voeren dus twee dampleidingen de dampen uit den ketel; deze leidingen kunnen al of niet geïsoleerd zijn. Bij de oudere apparaten stelde men zich tevreden met een koeling door lucht van de dampen, die door deze bijna horizontaal liggende leiding stroomden. Daar men dan echter sterk van atmosferische invloeden afhankelijk was, heeft men dit systeem ook wel verlaten.

Achter deze leiding staan een of meer deflegmatoren. In de oude

¹⁾ L. STEINSCHNEIDER, Z. Petroleum 14, p. 121 (1918).

Journal of the Inst. of Petr. Technologists, 11, p. 514 (1925).

schema's ziet men b.v. een deflegmator, die door de lucht gekoeld werd en een condensor. In totaal werden dan twee fracties naast elkaar opgevangen. Bij latere installatie's ziet men dit aantal toenemen.

Op de op pag. 121 van het tijdschrift „Petroleum”, jrg. 1918, afgedrukte teekening, zijn b.v. één voorwarmer en twee deflegmatoren aangegeven. De voorwarmer bestaat uit een cilindrischen staanden ketel, gevuld met de te destilleeren olie. In dezen voorwarmer zijn de buizen van een deflegmator ingebouwd. Door de koudere ruwe olie condenseert een gedeelte van het destillaatmengsel, dat naar een koeler vloeit. Op haar weg door de twee volgende, met heet of koud water gekoelde, deflegmatoren condenseert de rest van de olie.

De koeling met warm water heeft de volgende reden. De destillaten slaan namelijk watervrij neer, als de temperatuur van het koelmedium van de deflegmatoren niet beneden 45° C komt. De aldaar niet gecondenseerde waterdamp wordt dan in den mengcondensator tot condensatie gebracht. Door de menging van het ingespoten koude water met de gecondenseerde waterdamp ontstaat het warme water, hetwelk voor de koeling van de olie-fractie gebruikt kan worden. De naam deflegmator voor deze koelinrichting is juist.

Een eenigszins noemenswaardige fractionnatie kan men er niet van verwachten. Het deflegmaat vloeit immers zonder innige aanraking met den damp naar beneden. In dit opzicht is er in de smeerolie-distillatie nog veel te doen. Eertijds waren er verschillende bezwaren aan te voeren, die een fractionnatie der gevormde dampen in den weg stonden. Kraking trad altijd op, zoodat men van het principe uitging de dampen zoo snel mogelijk uit den ketel te verwijderen. Wat men uit den ketel wegzoog, waren overvloedige hoeveelheden stoom, gemengd met een olie met zeer wijde kookgrenzen; immers bestond ze uit de eigenlijke olie-fractie, kraakproducten en ruwe olie, die als vloeistof overgespat was. Men trachtte de zware dampen, die men hebben wilde, te condenseeren door eenvoudige deflegmatoren. In een daarachter geschakelde apparatuur moest dan het kraakproduct gecondenseerd worden. Dikwijls had men dan nog vóór alle deflegmatoren een olievanger, waar men zooveel mogelijk trachtte de meegesleepte vloeistofdruppeltjes neer te slaan. Nooit vloeide enig destillaat, dat uit den ketel gekomen was, er in terug; bij rectificatiekolonnes voor benzine gebeurde dit wel. De factor kraking bepaalde feitelijk den geheelen opbouw der apparatuur. Eerst als

men er in slaagt de ontleding te vermijden door de temperatuur voldoende laag te houden, kan men er aan gaan denken te fractionneeren, immers de daarbij noodige reflux kan dan zonder gevaar in den ketel teruggevoerd worden.

Hoewel men dus eigenlijk al van oudsher gefractioneerde condensatie toepaste, moest dit systeem bij de ontwikkeling der destillatie in buizenovens noodzakelijk verbeterd worden. Tot voor korten tijd zag men echter in Amerika een omzeilen der moeilijkheden; smeerolie-fracties werden uit het residu van den buizenoven in ketels afgedestilleerd.

In Duitschland is BORRMANN waarschijnlijk de eerste geweest, die de apparatuur voor buizenovens geschikt heeft trachten te maken voor de destillatie van smeerolie.

Het probleem der fractionatie wordt veel eenvoudiger, als men kan tegengaan:

1^e. de kraking; 2^e. de meesleuring van vloeistofdruppeltjes, hetgeen onder de tegenwoordige omstandigheden te wijten is aan de doorborrelende hoeveelheid stoom; 3^e. het onstuimige koken en stooten, dat op het oogenblik bij iedere vacuum-destillatie voorkomt, en hetwelk pas ophoudt, als de verdamping alleen aan de oppervlakte der vloeistof plaats vindt.

In het begin heeft bij de destillatie in hoog vacuum ook nog stooten plaats. Dit wijt men aan het ontwijken van opgeloste gassen.

Zoals men in zal zien, grijpen al deze factoren in elkaar; de stoom, die gebruikt werd om kraking te voorkomen, sleept omgekeerd weer de vloeistofdruppeltjes mee.

Zoekt men nu naar een destillatie-methode, waarbij men dit alles vermijden wil, dan kan men verschillende wegen inslaan.

a. Men blijft grootendeels bij de door STEINSCHNEIDER gegeven apparatuur en tracht het vacuum te verhoogen, zoo, dat men zonder stoom kan werken.

b. Men zoekt naar een apparatuur, waarbij de olie over verwarmde platen of iets dergelijks stroomt, echter in zoo'n dunne laag, dat de verdamping gemakkelijk plaats vindt. De geheele ruimte brengt men eveneens onder vacuum.

c. Men behoudt het principe van de verhitting in een buizenoven, maar zorgt, dat de gefractioneerde condensatie in vacuum geschiedt.

De onder *a.* geschetste methode wordt het meest benaderd door het Schulze-proces ¹⁾).

Het destillatieproces geschiedt in een cilindrischen horizontalen ketel, 9 m lang en met een diameter van 3 m. Deze is van boven voorzien van 10 opzetten, waardoor de ontstane dampen weggezogen worden. De diameter van zulk een opzet is 25 cm.

Het drukverschil, dat optreedt tusschen den destillatieketel en het vat, waarin de destillaten worden opgevangen, bedraagt practisch niet meer dan 1 mm.

Het eigenaardige bij de ketels is, dat ze opgehangen zijn in stalen ramen; de ovenmuur draagt dus absoluut niets, zoodat hij minder neiging tot scheuren zal vertoonen.

Ook de verhittingskamer heeft eenige eigenaardigheden. Het was bij deze ketels, dat de Plibrico Jointless Firebrick Company de voering van de verbrandingskamer voorzag met een klei, die in één laag er op aangebracht werd; deze 12,5—20 cm dikke laag heeft dus geen voegen, welke bij gemetselde vuurvaste steenen de aanleiding zijn tot scheuren en lekken.

Ook de manier van verhitten wijkt van de gewone af. In de verhittingsruimte onder den ketel zijn in de lengterichting op den bodem van de verbrandingskamer twee kanalen gebouwd. Twee branders spuiten de brandstof in deze kanalen, waarin ze verbrandt en de steenen van het kanaal tot gloeien brengt. In de daklaag van de twee kanalen bevinden zich op regelmatige afstanden gaten, welke door erboven opgezette steenen kunnen worden afgesloten.

Daar de tunnels gloeiend worden, heeft de grootste warmte-overdracht plaats door straling, ten gevolge waarvan de verdeeling der warmte over het geheele verwarmend oppervlak gewaarborgd wordt. Bij het proces wordt geen gebruik van stoom gemaakt, zoodat het de vraag blijft, of het roeren van de olie, om het aanbranden aan den heeten ketelwand tegen te gaan, wel voldoende blijft. Natuurlijk zijn de voordeelen bij het weglaten van stoom niet gering: kleinere koelers, geen emulsievorming en een beperking van spattende vloeistofdeeltjes.

Er wordt opgegeven, dat door speciaal geconstrueerde pompen

¹⁾ K. RANKIN, SCHULZE-process for making lubs. Oil and Gas Journal 23, p. 115 (26 Feb. 1925).

BROOKS, Distillation of lubricating oils under high vacuum. Ind. Eng. Chem. 18, p. 789 (1926).

het vacuum beneden 5 mm blijft. Dit is natuurlijk niet het werkelijke vacuum in den ketel. Hierbij moet nog gerekend worden de maximum druk, die de in den ketel staande vloeistofkolom uitoefent op een zich van den bodem vrijmakende bel. Om hiervan een idee te krijgen diene het volgende. Een lading bestaat uit 38,4 m³ in een ketel met een inhoud van 67,2 m³. Voor de berekening van de vloeistofhoogte kan van de tabellen van CROSS¹⁾ gebruik gemaakt worden. De opgegeven maten zijn 10 × 30 ft, zoodat de inhoud van den ketel 420 vaten wordt. Uit de tabellen blijkt, dat de ketel een vrije hoogte boven het vloeistofniveau heeft van 53,5 inch. Aangezien de diameter 120 inch is, is er dus in het begin een vloeistofdruk van

$$1,68 \text{ m} = \frac{1,68 \times 0,8}{13,6} = \text{ca. } 100 \text{ mm Hg.}$$

Nu wordt wel is waar van de ruwe olie, die verwerkt werd eerst een gedeelte in laag vacuum afgedestilleerd, n.l. kerosine en gasolie, daar het aanwezig zijn van vacuum dan nog niet zoo beslissend is voor de kwaliteit van het product. Schatten wij dit percentage gasolie enz. op 20%, dan houden wij toch nog een vrij aanzienlijken druk over, zoodat de opgave, dat de destillatie onder 5 mm druk geschiedt, erg misleidend is. De temperatuur van de lading bedraagt volgens opgave 300°—330° C.

De variatie in druk van b.v. 5 mm tot 1 à 2 mm blijkt bij een hooge vloeistofkolom dus ook niet van zoo'n groot belang te zijn, als de grootte van deze cijfers doet vermoeden.

Men ziet hier duidelijk de grens van het te bereiken vacuum aangegeven door de apparatuur, in casu den cilindrischen ketel.

Slaagt men erin een apparatuur te construeeren, waarbij men nooit met een hooge vloeistofzuil te maken krijgt, dan is de invloed van het vacuum ook veel grooter.

De destillatie werd door SCHULZE b.v. zoo geleid, dat het geheele smeerolie-destillaat in eens opgevangen werd, gemengd en geëmulgeerd met juist zooveel geconcentreerde loog als noodig was om de nafteenzuren te neutraliseeren. Zonder de zeep af te scheiden werd deze geheele massa aan herdestillatie onderworpen. De destillaten zouden na deze bewerking geen verdere behandeling meer noodig hebben. Er wordt opgegeven, dat ca. 1% van een slecht riekende

¹⁾ R. Cross, Handbook of petroleum, asphalt and natural gas. Bull. 15, Kansas City Laboratory, Kansas City 1919, p. 100 en 119.

olie ontstaat, die apart wordt opgevangen. Evenals bij STEIN-SCHNEIDER wordt ook eerst van luchtkoeling gebruik gemaakt. Verdere details over de methode van gefractionneerd condenseeren ontbreken.

Een nadeel lijkt me het feit, dat de destillaten nergens te voorschijn komen, immers de geheele apparatuur staat onder vacuum. Gedurende het proces is de contrôle dus lastiger geworden dan bij STEIN-SCHNEIDER. Nu wordt dit kwaad gedeeltelijk opgeheven door het feit, dat men er door de regelmatige methode van verhitten blijkbaar in slaagt een product af te destilleeren, waarvan de eigenschappen niet steeds door een onregelmatige ontleding tijdens de destillatie veranderen, zoodat men aan het overgedestilleerde volume b.v. zien kan of de gewenschte fractie reeds gedestilleerd is. Dit stelt voorop, dat men het verloop der destillatie onder normale omstandigheden volkomen kent.

De vergelijking, die BROOKS¹⁾ maakt tusschen de smeerolie-soorten, die in den handel zijn, en de soorten, die men met het Schulze-proces verkrijgt, gaat eenigszins mank. Immers in Amerika werden deze zware oliesoorten dikwijls gemaakt door menging van een lichte machine-olie en een geraffineerd destillatie-residu met eigenschappen van een cylinderolie.

Dit blijkt zeer duidelijk uit de analyses van BROOKS. Een Red-oil met een viscositeit van 503 Saybolt sec, bij 100° F, gaf bij vacuumdestillatie 20% destillaat met een viscositeit van 123 sec. De viscositeit van de tien percent destillaat, die volgde, nadat 30% waren overgegaan, bedroeg 2100.

Een zware olie met een viscositeit van 519 Saybolt-sec bij 100° F gaf bij destillatie 30% van een destillaat met een viscositeit van 130 en een residu (65%) met een viscositeit van 1001 Saybolt-sec bij 100° F.

Dit te vermijden kan men bezwaarlijk als iets nieuws aanrekenen, immers iedere vacuum-destillatie levert vrij homogene producten. Belangwekkender is de bewering, dat men er in zou slagen producten te verkrijgen, die zonder raffinage geschikt zouden zijn als markt-producten.

In hoeverre dit aan een bepaalde oliesoort te danken is, moet nog worden uitgemaakt. Van een destillatie-residu slaagde men er b.v. in de volgende fracties te verkrijgen:

¹⁾ l. c. p. 199.

	1	1	3	4	5
ontvlammings- temperatuur	227° C	235° C	243° C	255° C	271° C
viscositeit bij 100° C in °E	2,05	2,4	2,8	3,4	4,0
viscositeitsgebied in °E	1,8—2,29	2,29—2,54	2,54—3,04	3,04—3,79	3,79—4,55
beginkookpunt	246,1° C	254,5° C	271,1° C	288° C	301,6° C
eindkookpunt	254,5° C	271,1° C	288° C	301,6° C	310° C

De onder *b* genoemde methode ¹⁾ is ook een oplossing. Logisch is, dat deze methode pas ontstond na het destilleeren in ketels. Immers nadat men het bewijs geleverd heeft, dat hoog-vacuumdestillatie in het groot kan toegepast worden, gaat men zoeken naar een verbeterde apparatuur.

In de literatuur tot 1929 is mij tot nog toe slechts één geval bekend, waarbij in vacuum en met groote oppervlakken gedestilleerd wordt. Dit proces is het Zieley-proces ²⁾. Volgens PARISH moet ieder destillatieproces zooveel mogelijk aan de volgende eischen voldoen:

a. continue destillatie, daar dan de capaciteit per eenheid groter wordt;

b. het hoogst mogelijke vacuum met daarmede gepaard gaande laagst mogelijke temperaturen;

c. een dunne laag olie moet zoowel blootgesteld worden aan verwarming als aan verdamping, zoodat

d. de warmte-overdracht in den kortst mogelijken tijd geschiedt;

e. gedurende den tijd, dat de olie door de verhittingsinrichting stroomt, moet turbulente strooming heerschen;

f. het wegvoeren der ontstane dampen moet snel gebeuren; evenwel mag geen vloeistof meegesleurd worden, tenzij deze kan worden neergeslagen;

g. de installatie moet plooibaar zijn; alle soorten ruwe olie moet men op de vereischte smeerolie-fracties kunnen verwerken;

h. de warmte der brandstof moet nuttig gebruikt worden;

i. de apparatuur moet eenvoudig en gemakkelijk toegankelijk zijn;

j. bouw- en exploitatiekosten moeten laag zijn;

k. de installatie moet veilig in het gebruik zijn.

¹⁾ Zie p. 198.

²⁾ W. F. PARISH, Nat. Petr. News 18, p. 82 (24 Nov. 1926).
Journal of the Franklin Institute 203, p. 800 (1927).
Ned. Octrooischrift 28987.

In hoeverre voldoet nu het Zieley-proces aan deze gestelde voorwaarden? Daartoe is allereerst een beschrijving van het proces gewenst.

De te destilleeren olie komt de installatie binnen op een temperatuur van 60°C , passeert eenige condensors, waar ze als koelmedium fungeert en wordt daardoor op een temperatuur van 182°C gebracht; daarna treedt ze een „economiser” binnen, die in het rookgas-kanaal staat opgesteld. In deze inrichting wordt zij tot 245°C voorgewarmd, waarna ze in een dampafscheider gebracht wordt, welke onder vacuum staat. Hier wordt 25 % der olie verwijderd; de rest wordt naar de bovenste laag van een aantal buizen gepompt, waarvan er 6 naast elkaar liggen en die een geringen hoek maken met het horizontale vlak.

Door deze 6 m lange en 10 cm wijde pijpen stroomt de olie tengevolge van de zwaartekracht naar beneden. Aan het eind monden de pijpen uit in een vloeistof- en dampkast. De damp, die gevormd is, wordt weggezogen en de overblijvende vloeistof zet haar weg voort in een tweede laag buizen, eveneens hellend, maar nu in andere richting. Men verkrijgt dus een zigzag-strooming. Daar een gedeelte verdampt, kan men in de onderste lagen — er zijn er tien — volstaan met 4 buizen. Naast dit uit 10 lagen bestaande gedeelte is er nog een tweede gedeelte met een even groot aantal lagen, waarvan echter de bovenste opgebouwd zijn uit drie en de onderste uit twee pijpen. Door deze twee inrichtingen stroomt de olie achtereenvolgens tengevolge van de zwaartekracht naar beneden. De stroom is ca. 6 mm dik, terwijl de snelheid 21 m per minuut bedraagt. De circulatie is in ca. 15 minuten afgelopen. Het stroomen door deze buizen en kasten zorgt er waarschijnlijk voor, dat turbulentie optreedt.

Uit alle, aan den zelfden kant der apparatuur gelegen dampkasten, in totaal dus 10, worden de dampen afgezogen en naar condensors gevoerd; daarvoor zijn 5 condensors nodig. In het geheel zijn 6 condensors in gebruik, waarvan er 4 z.g.n. „Leach-fractionating condensors” zijn. Het resultaat van deze gefractioneerde condensatie is, dat men de geheele olie in 26 fracties kan opvangen. De afvloeileidingen van de condensors, die hoog in de lucht staan, zijn verbonden met mengleidingen en het mengsel der destillaten vloeit dan, tengevolge van de zwaartekracht, door koelslangen naar de voorraadtanks.

De valpijp van een barometrische condensor bevindt zich op het

dak van de installatie tusschen de condensors en de destillaat-tanks. Dit maakt het mogelijk de destillaat-tanks onder een lager vacuum te houden, n.l. ongeveer 64 mm Hg. Hierdoor kan men een kleiner vacuumpomp aan de destillaat-tank aansluiten en wordt bovendien het wegpompen der olie uit deze tank vergemakkelijkt. De rookgassen, die na de 20 buislagen omspoeld te hebben, nog op hooge temperatuur zijn, geven hun warmte af aan de door de „economiser” stroomende olie. Nadat de rookgassen daar een gedeelte van hun warmte hebben afgegeven, omgeven ze den genoemden dampafscheider en aangezien de dampafscheider vlampijpen bevat, stroomden de gassen ook daar doorheen. Het brandstofverbruik bedraagt ca. 2,5%, als 60% afgedestilleerd wordt.

Cijfermateriaal over deze methode van destilleeren ontbreekt in de aangehaalde literatuur. Bekend ¹⁾ is alleen, dat de Standard Oil Company of New-Yersey eenigen tijd met dit proces gewerkt heeft. Het proces is zeker een nadere studie waard.

Wat men er evenwel nu reeds van kan zeggen, is, dat de apparatuur door de groote verhittingsruimte een ruime standplaats noodig heeft. Compact, zooals een destillatie-inrichting met buizenovens zijn kan, is ze dus niet; wellicht worden de bouwkosten daardoor hoog. Wat bij deze methode waarschijnlijk bereikt werd, is het feit, dat men stoom zonder nadeelen missen kan; daardoor wordt de werkdruk niet meer bepaald door de spanning van de waterdamp. Deze kon STEINSCHNEIDER alleen laag houden door zeer koud koelwater, hetgeen men niet altijd bij de hand heeft.

Deze druk wordt hier bepaald door de dampspanning van het destillaat. Door het inspuiten van een gekoelde destillaat-fractie wordt het vacuum niet alleen door injectie-condensatie, maar ook door absorptie verlaagd.

De derde, onder c. geschetste, methode om smeerolie te destilleeren krijgt men, als men een buizenoven zou gebruiken voor de verhitting en de daarachter geschakelde kolonnes zou evacueeren.

Deze weg is in den laatsten tijd, naar beweerd wordt, met succes ingeslagen. ²⁾

¹⁾ J. Franklin Institute 203, p. 800 (1927).

²⁾ Heat Engineering 5, 156 (1930); 6, 128 (1931).

B. BESPREKING DER METHODE STEINSCHNEIDER.

In zijn artikel in het Journal of the Institution of Petroleum Technologists 1925, p. 514, wijst STEINSCHNEIDER erop, dat de methode om door het inblazen van stoom er voor te zorgen, dat de destillaten bij lagere temperatuur overdestilleeren, aan twee beperkende factoren onderhevig is.

Ten eerste verbiedt de zuinigheid, dat men te veel stoom verbruikt, en ten tweede verlaagt het overmatige gebruik van stoom de kwaliteit der destillaten.

Immers, niet te verwaarloozen hoeveelheden vloeistofdeeltjes zullen door het inblazen van den stoom mechanisch meegesleurd worden; hierdoor worden echter de raffinagekosten hooger. Aan gezien de afnemer o. a. op kleur koopt, zal men er dus zooveel mogelijk voor zorgen, dat het hierboven geschetste proces niet optreedt.

Wel is waar zegt ook STEINSCHNEIDER, dat door het inbouwen van vloeistofafscheiders het kwaad gedeeltelijk kan worden verholpen, maar geheel vermijden kan men het meeslepen der vloeistofdeeltjes niet; immers hangt dit geheel af van den bouw van den ketel, waaraan men niets veranderen kan. Verkleining van de destillatie-capaciteit is natuurlijk een oplossing, die men niet gaarne toepast.

In de door mij onderzochte ketels had de bedrijfsleider eenige vloeistofafscheiders laten aanbrengen.

In den dom waren eenige rijen dakvormig gebogen stukken blik versprongen aangebracht. Na verloop van tijd waren de verschillende lagen verschoven en de tusschenruimten gedeeltelijk opgevuld met een dikke, zwarte, veel cokes bevattende, massa. Een aanwijzing, dat er iets niet in den haak was, kreeg men, doordat het vacuüm in den ketel onvoldoende was, waardoor de temperatuur hooger opgevoerd moest worden om de destillatie ten einde te brengen. Bij het openen van den dom op den ketel vond men de boven geschetste toestand.

De in den ketel ingebouwde vuurgang bepaalt de grens tot hoever men kan afdestilleeren. Werkt men niet met een continu-batterij, waarbij het niveau der vloeistof ongeveer gelijk blijft, dan kan men niet verder afdestilleeren dan tot een niveau van b.v. 10 cm boven het hoogste punt van den vuurgrens of tot een vloeistofhoogte van ca. 0,7 m.

Onder een op den manometer afgelezen druk van 25 mm kookt echter een onder normalen druk bij 500° C overgaand product altijd boven 320°—330° C, een temperatuurgrens, die door STEINSCHNEIDER opgegeven wordt als ontledingstemperatuur; immers brengt de vloeistofkolom nog een druk van ca. 45 mm Hg teweeg. De hoogte nu van het te bereiken vacuum hangt, wanneer men met stoom destilleert, af van de temperatuur van het aanwezige koelwater. STEINSCHNEIDER geeft bij een koelwatertemperatuur van 35° C voor deze hoogte 45 mm op.

Onder goede technische contrôle staande en onder de allergunstigste omstandigheden werkende installaties moeten het tot 20 mm brengen. Of dit vacuum werkelijk in de praktijk bij benadering bereikt wordt, is een groote vraag. Uit de openbaargemaakte discussie ter, door het Instit. of Petroleum Technologists gehouden, vergadering blijkt eerder het tegendeel.

De door mij onderzochte installatie werkte niet onder zulke gunstige omstandigheden. Door een defect aan de bronwaterleiding was men genoodzaakt met duur gemeentewater te werken, waarvan men natuurlijk een zoo gering mogelijke hoeveelheid nam. Daardoor was de koelwatertemperatuur veel te hoog en dientengevolge ook de destillatietemperatuur, zoodat deze aanmerkelijk hooger was dan de door STEINSCHNEIDER opgegeven ontledingstemperatuur.

Bedenkt men, dat nooit bruikbare smeerolie verkregen werd, als alleen met stoom gedestilleerd werd, en dat nu in vacuum zeer hoog smeltende asfalten bereid kunnen worden, zonder de olie te sterk te kraken, dan springt het voordeel in het oog.

Door het verder afdestilleeren der olie, krijgt men ook smeeroliën, die men met geen der twee¹⁾ in dit proefschrift beschreven processen verkrijgen kan. Beschouwt men de destillatie van Mexicaansche olie op smeerolie, dan is volkomen juist, wat STEINSCHNEIDER zei, dat juist deze, een hoog asfaltgehalte hebbende oliën, zoo geschikt zijn om in vacuum gedestilleerd te worden, aangezien een cylinderolie als destillaat gewonnen wordt.

De vraag, in welke mate er bij de bestudeerde installatie ontledingen optreden, heb ik getracht op 3 manieren te beantwoorden:

a. door een onderzoek der destillaten; b. door een onderzoek der gasvormige ontledingsproducten; c. door een onderzoek van het gevormde asfalt.

¹⁾ p. 103 en 122 e. v.

a. *Onderzoek der destillaten.*

Bij de onderzochte installatie trad op vier plaatsen (buis no. 1, 2, 3 en 4) een destillaat te voorschijn. In den horizontalen luchtkoeler sloegen twee fracties neer (no. 1 en 2), terwijl in de daarachter staande twee deflegmatoren weer twee fracties (no. 3 en 4) gecondenseerd werden.

Uit den aard der zaak zal in den door de lucht gekoelden condensor een noemenswaardige hoeveelheid destillaat pas optreden, wanneer de destillatie al eenigen tijd op gang is en de zwaardere, minder vluchtige producten beginnen te destilleeren. Uit buis no. 1 zal men dus in het begin bijna niets krijgen, gaandeweg echter meer. De doorgaande dampen worden eerst verderop, waar sterker gekoeld wordt, gecondenseerd en verlaten door buis no. 2, 3 en 4 de installatie.

Begint, na het bereiken van een zekere temperatuurgrens, de ontleding merkbaar te worden en treden lichtere producten naast het origineele destillaat op, dan is te verwachten, dat deze in hoofdzaak niet in buis no. 1 terecht zullen komen, maar verderop zullen condenseeren. De producten van buis no. 1 zullen dus het minste ontleed zijn.

Beschouwen we de analyses van de producten, zooals ze van uur tot uur opgevangen werden, bij een destillatie tot een z.g.n. Hartpech (smpt. 70° — 80° K.S.). Bij deze proef werd zeer langzaam gedestilleerd, daar men wilde nagaan, welke producten men in het gunstigste geval door destillatie kon verkrijgen. Slechts datgene wat buis no. 1 opleverde, werd onderzocht.

Uur	soortelijk gewicht b. 15° C	ontvlammings- temperatuur °C	Viscositeit in °E	Teergetal
9 ⁰⁰	0,878	105	1,4 b. 20° C	12%
10 ⁰⁰	0,887	115	1,5 "	15%
11 ⁰⁰	0,888	120	1,58 "	14%
12 ⁰⁰	0,892	125	1,70 "	13%
13 ⁰⁰	0,904	138	2,0 "	13%
14 ⁰⁰	0,907	143	2,15 "	14%
15 ⁰⁰	0,918	152	2,70 "	13%
16 ⁰⁰	0,923	160	3,3 "	14%
17 ⁰⁰	0,928	163	4,0 "	16%
18 ⁰⁰	0,933	160	1,75 b. 50° C	16%
19 ⁰⁰	0,942	165	2,2 "	20%
20 ⁰⁰	0,941	145	2,15 "	21%
21 ⁰⁰	0,946	165	2,65 "	22%
22 ⁰⁰	0,945	166	2,67 "	21%
23 ⁰⁰	0,958	190	3,7 "	23%
24 ⁰⁰	0,961	195	4,1 "	23%
1 ⁰⁰	0,963	199	4,3 "	28%
2 ⁰⁰	0,965	200	4,75 "	24%
3 ⁰⁰	0,970	208	7,4 "	24%
4 ⁰⁰	0,974	220	8,5 "	32%
5 ⁰⁰	0,970	205	8,0 "	32%
6 ⁰⁰	0,964	195	6,8 "	33%

Het verloop van deze destillatie is uitgezet in fig. 9. Beschouwt men deze grafiek, dan ziet men, dat soortelijk gewicht, ontvlammings-temperatuur en viscositeit tot een bepaald maximum bedrag stijgen en daarna dalen. Vanaf dit punt neemt de ontleding sterk toe, wat o. a. ook blijkt uit het z.g.n. teergetal. Dit teergetal is een criterium, ingevoerd door GRITNER bij de Hongaarsche Staatsspoorwegen. De bepaling is als volgt: In een maatcilinder van 25 cm³ met ingeslepen stop worden bij elkaar gedaan: 10 cm³ lichte benzine, 10 cm³ der te onderzoeken stof en 3 cm³ H₂SO₄ (s.g. 1,84). Daarna wordt precies 1 minuut geschud, waarna men den cilinder rustig eenige uren laat staan. De toename der zwavelzuurlaag wordt afgelezen en omgerekend op volume percenten olie.

Door vergelijking van eigenschappen der producten uit buis no. 1 en no. 2 verkregen bij een dergelijke destillatie, ziet men, dat op bepaalde oogenblikken, zooals in het begin der destillatie, deze eigenschappen dezelfde kunnen zijn. De producten zouden dus naar een zelfde voorraadreservoir gepompt kunnen worden.

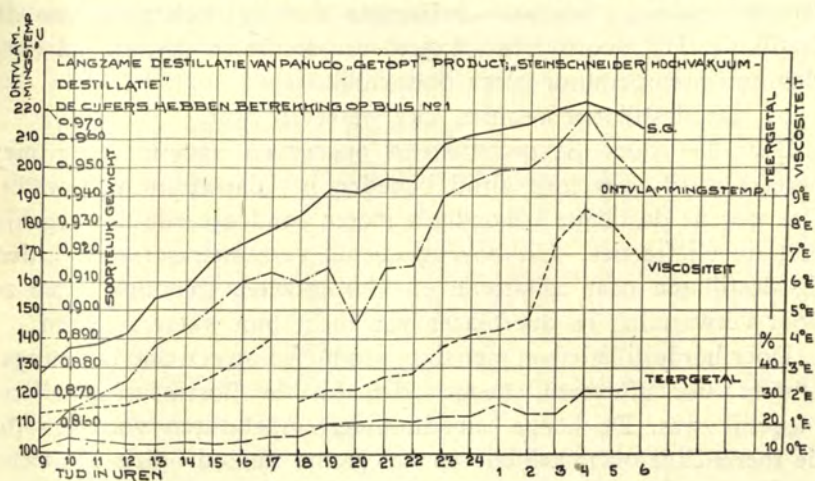


Fig. 9.

Over de wijze, waarop de destillaten in werkelijkheid samengebracht werden, later meer.

Uur	s.g.	Buis no. 1. Ontvl.temp.	Visc. °E b.20°C	s.g.	Buis no. 2. Ontvl.temp.	Visc. °E b.20°C
2 ⁰⁰	0,877	110° C	1,4	0,876	108° C	1,41
3 ⁰⁰	0,885	118° „	1,55			
4 ⁰⁰	0,887	122° „	1,62	0,889	124° „	1,78
5 ⁰⁰	0,893	130° „	1,95	0,896	130° „	1,85
6 ⁰⁰	0,904	145° „	1,45	0,906	138° „	2,1

Geheel anders wordt het beeld der destillatie, wanneer men onderzoekt de producten, samengesteld uit hetgeen buis no. 1, 2, 3 en 4 leverden. In dit bedrijf liet men n.l. alle fracties, zooals ze uit de aflooppipen kwamen, bij elkaar in één voorraadreservoir loopen. Alleen gedurende het verloop der destillatie werd een ruwe scheiding gemaakt in twee of drie fracties, d.w.z. vanaf een bepaald punt der destillatie werd omgeschakeld naar een ander voorraadreservoir.

Deze werkwijze volgde men om twee redenen:

1^e. Men destilleerde sneller dan men uit de hierboven opgesomde resultaten van buis no. 1 zou afleiden; de destillatie zou anders veel te lang duren, al gaf ze misschien betere producten. Bij de destillatie traden ook plaatselijke oververhittingen op met, daarmede gepaard gaande, tijdelijke afwijkingen der eigenschappen van de destillatie. Het voortdurend nagaan van soortelijk gewicht en ontvlammings temperatuur bleek ondoenlijk.

2^e. De destillaten kwamen niet watervrij over.

Daar het door STEINSCHNEIDER opgegeven vacuum lang niet bereikt werd, was men altijd beneden het dauwpunt van water. De voor de destillatie benodigde stoom condenseerde dus tegelijk met de oliefracties. Uit bovengenoemd verzamelreservoir werden de destillaten naar agitatoren en klaringsketels gepompt, waar ze door verwarming en doorblazen van lucht hun water verloren.

Door herdestillatie kon men deze producten op een ontvlammings-temperatuur afleveren, hooger dan bij de Borrmann-installatie mogelijk was. De hooge ontvlammings temperaturen vormden bij de toenmalige overproductie en het groote aanbod op de Deutsche markt een eigenschap ten voordeele van deze producten. Hoe een uit de ruwe olie verkregen destillaat verder behandeld werd, blijkt uit een hieronder gegeven voorbeeld.

De te „reduceeren” destillaten hadden een ontvlammings temperatuur van 158° C en 148° C en een viscositeit van 3,2° E en 2,8° E bij 50° C. Bij destillatie leverde dit mengsel de volgende producten:

	s.g.	ontvl.temp. open kroes	viscositeit in ° E
1 ^e fractie	0,890	123° C	
2 ^e „	0,922	170° C	2,0 b. 50° C transformatoren- olie
3 ^e „ residu	0,940	220° C 285° C	6,2 b. 50° C (17% Teergetal) 46,5 b. 50° C = 4,0 b. 100° C.

Raffineert men de transformatorenolie, dan ontstaat een product met s.g. 0,917; ontvl.temp. open kroes 170° C; viscositeit 2,0° E b. 50° C; teergetal 12%; zuurgetal 0,002% SO₃.

Hierbij valt het op, dat de viscositeit gedurende het raffineeren niet gedaald is, hetgeen bij andere oliesoorten dikwijls gebeurt.

De derde fractie leverde een raffinaat met: ontvl. temp. open

kroes 220° C; viscositeit 6,5° E b. 50° C; teergetal 13—14%; zuurgetal 0,01% SO₃.

Bij destillatie van een ander mengsel, samengesteld uit destillaten met ontvl.temp. 135° C en 138° C en viscositeiten van 3,3° E b. 50° C en 3,4° E b. 50° C kan men zien, hoe de eigenschappen van het residu gedurende de destillatie veranderden. Had de eerst-overgaande fractie om 6⁰⁰ een ontvlammings temperatuur van 95° C, om 13³⁰ was deze, zooals uit de tabel blijkt, gestegen tot 151° C.

Tijd	Ontvl.temp. open kroes
6 ⁰⁰	95° C
8 ⁰⁰	105° „
10 ⁰⁰	125° „
12 ⁰⁰	135° „
13 ⁰⁰	142° „
13 ³⁰	151° „

Om 14³⁰ had het residu de volgende eigenschappen: ontvl.temp. 160° C en viscositeit 3,9° E b. 50° C.

Zooals men ziet, is de viscositeit nog niet noemenswaard gestegen, daarentegen is de ontvlammings temperatuur aanmerkelijk veranderd.

Bij voortgezette destillatie veranderen de eigenschappen van het residu als volgt:

Tijd	Ontvl.temp. open kroes	Viscositeit °E
15 ³⁰	170° C	4,5 b. 50° C
17 ⁰⁰	180° „	5,5 „
18 ⁰⁰	185° „	6 „
19 ⁰⁰	193° „	6,35 „
20 ⁰⁰	204° „	

Eigenschappen van het eindproduct: s.g. bij 15° C = 0,943; ontvl.temp. = 215° C; viscositeit = 8,4° E b. 50° C.

Om 14³⁰ waren bijna alle lichte deelen afgedestilleerd; vanaf dit oogenblik stijgen ontvlammings temperatuur en viscositeit in dezelfde mate.

Teruggaande tot de destillatie der ruwe olie zullen we nu de destillaten bespreken.

Allereerst een destillatie, waarbij gedestilleerd werd op asfalt met een smpt. 70°—80° K.S. (zie fig. 10). Onderzocht werden de producten van de buizen no. 2 en 3, waarvan meestal no. 2 werd ge-

nomen; terwijl in de gevallen, waarbij no. 3 veel meer of no. 2 bijna niets leverde, het product van buis no. 3 genomen werd. Hieraan zijn eenige bezwaren verbonden, die ik in het kort wil uiteenzetten. Het is onbekend, hoe lang de gecondenseerde producten noodig hebben om van de plaats van condensatie door de koelleidingen heen via de zuigerpomp naar het voorraadreservoir te komen. In het algemeen kan men zeggen, dat de producten, die men tegelijk opvangt, ook werkelijk gelijktijdig gecondenseerd zijn. Hoe lang het duurt, vóór dat de producten dan in den ontvanger te voorschijn komen, kan men niet zeggen. Over de onderlinge verschillen in de doorstromingstijden der olie wordt bij de op pag. 215 vermelde proeven nog nader gesproken. Halverwege de destillatie is er vrij veel kans, dat men producten van gelijke geardheid uit buis no. 2 en 3 krijgt. De hoeveelheden, die dan overdestilleeren en in de verschillende buizen condenseeren, zijn zoo groot, dat de eigenschappen niet veel uiteenloopen.

Het verloop der destillatie ziet men uit bijgaande figuur 10.

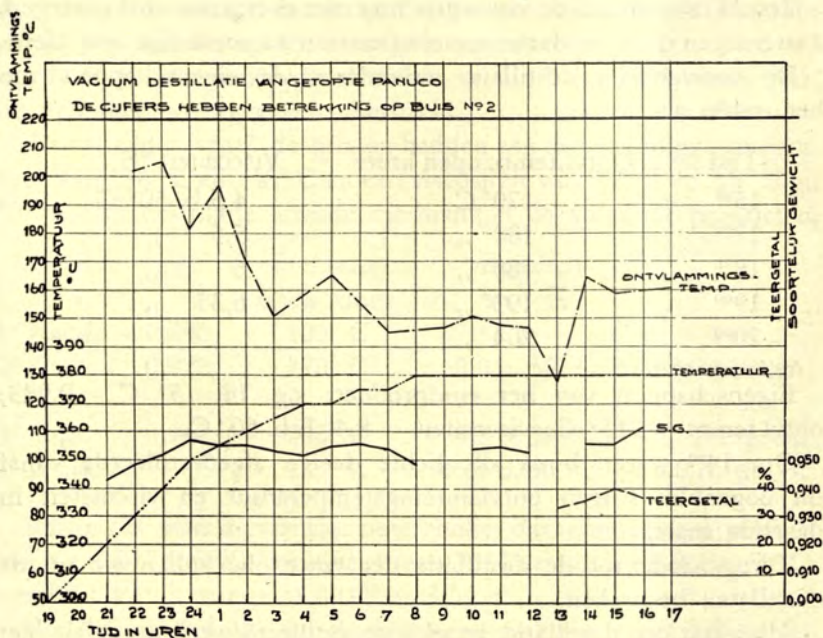


Fig. 10.

Uit deze grafiek blijkt duidelijker dan uit fig. 9, wanneer de ontleding ongeveer begint. Bij deze destillatie schijnt de ontledings-temperatuur bij ca. 350° C te liggen. Opmerkelijk is het gedrag der destillaten tegen het einde der destillatie. Wanneer het vuur niet meer gestookt wordt en er door de heete rookgassen geen plaatselijke oververhitting optreedt, maar door de straling van de afkoelende verbrandingskamer de warmte regelmatig verdeeld wordt, is hiervan het gevolg, dat minder gekraakt wordt; de ontvlammings-temperatuur en het soortelijk gewicht der destillaten stijgen. Daar de vloeistoftemperatuur toch nog 380°—385° C is, houdt de ontleding zelf niet op; alleen die ontleding, die een gevolg is van de plaatselijke oververhitting, neemt een einde.

Uit deze opsomming blijkt, dat, zoo men de olie zonder noemenswaardig kraken wil destilleeren, de temperatuur beneden 350° C moet blijven.

Een eenigszins ander beeld krijgt men van de destillatie, als men ieder uur het gezamenlijke destillaat, dat door buis no. 1, 2, 3 en 4 naar de reservoirs stroomt, onderzoekt (zie fig. 11).

Na het bereiken van een temperatuur van ca. 350° C worden de

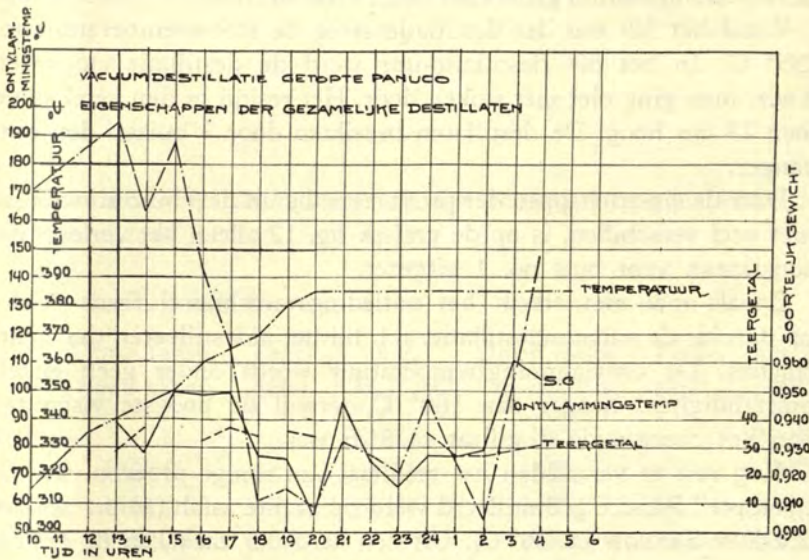


Fig. 11.

plaatselijke ontledingen zoo groot, dat soortelijk gewicht en ontvlammings temperatuur sterk dalen; beide lijnen vertoonen dan een zekere paralleliteit.

Vroeg in den morgen werd het vuur niet meer opgestookt en werd de warmte door het heete metselwerk geleverd; van dit oogenblik werd deze gelijkmatiger afgegeven. Het gevolg is dan een plotselinge stijging van soortelijk gewicht en ontvlammings temperatuur.

Dat de ontleding natuurlijk niet in zijn geheel uitgeschakeld wordt, hetgeen bij een temperatuur van 385°C niet kan, blijkt o. a. uit een vergelijking van de begin- en eindproducten. Aan het eind der destillatie is het soortelijk gewicht veel hooger, maar de ontvlammings temperatuur is bijna even hoog als in het begin.

Dat men dergelijke resultaten ook met andere oliesoorten kan krijgen, blijkt uit een destillatie van MORENI-masut in z.g.n. laag-vacuüm ketels. Deze ketels hadden een ovale doorsnede, waren 3 m breed, 2 m hoog en 7 m lang. Bij een vulling tot 145 cm was de inhoud $25,6\text{ m}^3$. Het vacuüm bedroeg slechts 1,8 m water, wat overeenkomt met een druk van 0,8 at. Gedestilleerd werd een product met een viscositeit van $16,2^{\circ}\text{E}$ bij 50°C , en een ontvlammings temperatuur van 143°C . De destillatie duurde 75 uur, omdat de stoomtemperatuur gedurende langen tijd slechts $150^{\circ}\text{--}160^{\circ}\text{C}$ was.

Vanaf het 50^{e} uur der destillatie steeg de stoomtemperatuur tot 235°C . In het 60^{e} destillatie-uur werd de destillatie stopgezet, d.w.z. men ging niet met stoken door. Het residu in den ketel stond toen 75 cm hoog. De destillaten bereikten door 3 buizen den ontvanger.

Daar de eigenschappen der producten, die uit de 3 buizen kwamen, niet veel verschillen, is op de grafiek fig. 12 alleen het verloop der constanten voor buis no. 1 uitgezet.

Zooals men ziet, treedt het ontledingsverschijnsel reeds eerder op dan bij de vacuümdestillatie, n.l. bij het afdestilleeren der lichte fracties. De ontvlammings temperatuur wordt onder geen enkele omstandigheid hooger dan 180°C , terwijl de hoogste viscositeit van het overgaande destillaat ca. 8°E was.

Nog rest te vermelden het resultaat van eenige proeven, waarbij „getopte” Panuco gedestilleerd werd op zachte asfalt (smpt. volgens KRÄMER-SARNOW ca. 30°C). Uit den aard der zaak kan de temperatuur bij het destilleeren hier laag blijven (b.v. 285°C), zoodat men van ontleding bijna niets merkt.

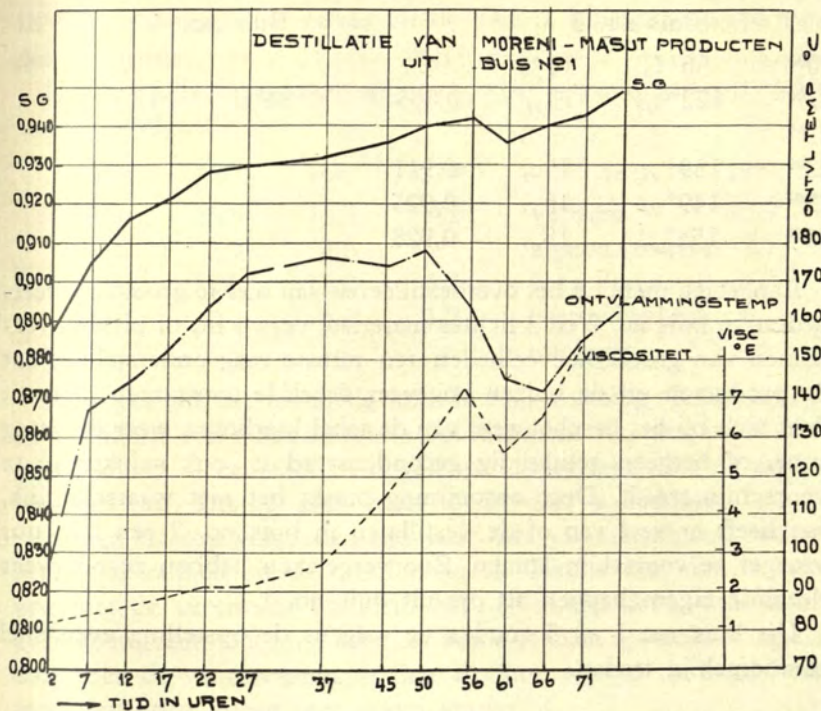


Fig. 12.

Hieronder volgt de opsomming der destillaat-constanten uit de 4 verschillende buizen.

Tijd	Buis no. 1			Buis no. 2		
	Ontvl.temp. open kroes	Teer- getal	s.g. b. 15° C	Ontvl.temp. open kroes	Teer- getal	s.g. b. 15° C
20 ⁰⁰			0,876	72°C		0,870
21 ⁰⁰	122° C	14%	0,900	134°,,	15%	0,903
21 ³⁰	126° „	15 „	0,900	140°,,	17 „	0,908
22 ³⁰	135° „	17 „	0,906	149°,,	15 „	0,913
23 ⁰⁰	150° „	18 „	0,920	148°,,		0,924
23 ³⁰	151° „	18 „	0,924	166°,,	20 „	0,928

Buis no. 3			Buis no. 4	
20 ⁰⁰	86° C	11%		
21 ⁰⁰	122° „	13 „	0,895	84°C 13%
21 ³⁰				
22 ³⁰	139° „	15 „	0,911	
23 ⁰⁰	149° „	16 „	0,925	
23 ³⁰	154° „	18 „	0,928	

Aangezien men, bij het overdestilleeren van niet te groote hoeveelheden, in buis no. 2 en 3 lichter materiaal verwacht, of bij het overkomen van groote hoeveelheden ten minste mag onderstellen, dat de producten uit de buizen ongeveer dezelfde constanten hebben, doet zich bij het beschouwen van de tabel hierboven weer de vraag voor, of hetgeen gelijktijdig gecondenseerd is, ook gelijktijdig te voorschijn treedt. Deze opsomming maakt het niet waarschijnlijk, het heeft er veel van of de destillaten in buis no. 2 een half uur vroeger te voorschijn komen. Zoo vergeleken hebben ze ongeveer dezelfde eigenschappen als die uit buis no. 1.

Uit buis no. 1 en 3 zouden ze volgens de opstelling even snel te voorschijn treden.

b. *Onderzoek der gevormde gassen.*

De gevormde gassen en het eventueel niet in de koelers gecondenseerde product worden door de vacuumpomp weggezogen en naar buiten gedrukt. Daar de bij de destillatie optredende gassen veel zwavelwaterstof bevatten, leidt men deze meestal onder een ketelvuur of verbrandt ze apart.

Bij een groote destillatie-inrichting zou een verwerking der gassen op zwavel misschien wel de moeite loonen. Geprobeerd is het nog nooit, ook omdat de hoeveelheid der gassen, die tijdens de destillatie optreden, vrijwel onbekend is.

Het inleiden der kraakgassen onder een stoom- of destillatieketel, zooals bij de Borrmann-installatie gedaan werd, vond in Dortmund geen toepassing.

Bij het gasonderzoek werden alleen de absorptie-analyses uitgevoerd; voor de bepaling van waterstof en methaan was geen tijd en geen gelegenheid.

Naast het destillaat-onderzoek, hetwelk door grafiek 10 (p. 212) wordt voorgesteld, werden gasanalyses gedaan om 12⁴⁵ en 16⁰⁰, 17⁰⁰,

18⁰⁰ en 19⁰⁰ uur, dus, zooals uit de grafiek blijkt, tegen het einde der destillatie.

Het beeld, dat de gasanalyses berekend op luchtvrij gas opleverden, was het volgende:

Tijd	12 ⁴⁵	16 ⁰⁰	17 ⁰⁰	18 ⁰⁰	19 ⁰⁰
H ₂ S	28,9	16,3	9,2	vacuum	23,9
CO ₂	2,9	4,6		afgezet geweest	2,7
C _n H _m	12,8	13,0	6,2	het gasmonster	14,3
CO	0,9	4,6	1,2	bestond geheel	6,1
				uit lucht.	

Men ziet uit dit tabelletje hoe de H₂S-vorming vermindert, als de destillatie ten einde loopt. 's Middags om vier uur is de H₂S-ontwikkeling al een eind teruggelopen, vergeleken bij de analyse van 12⁴⁵ uur. Dit zet zich voort tot 5⁰⁰ uur 's middags.

In den daarop volgenden tijd werd het vacuum afgezet om een proefje te nemen uit de destillatieketel. Toen bleek, dat de asfalt nog niet de vereischte hardheid had, is de destillatie daarna nog even voortgezet. Dat men het vuur dan niet meer opstookt is logisch, daar men de warmte-opname dan absoluut niet in de hand heeft; men destilleert alleen met stoom verder af.

Eigenaardig is de tijdelijke wederopleving der ontleding; men kan zich deze als volgt verklaren. Gedurende den tijd, dat de destillatie stil stond, daar er atmosferische druk heerschte, is de ontleding natuurlijk doorgestaan. Daardoor is in den ketel een hoeveelheid kraakgas ontstaan, die men om 19 uur nog aan het wegzuigen was, wat hieruit bleek, dat bij de eerste gasanalyses het luchtgehalte der gassen ca. 20% en bij de laatste analyse ca. 70% was. Dit weg-pompen van een hoeveelheid gas (ontstaan gedurende 1—2 uren) vertroebelde het beeld van de ontleding. Evenals de zwavelwaterstof-ontleding gaat ook de vorming der zware koolwaterstoffen op en neer. Of beide gassen bij ontleding van eenzelfde verbinding ontstaan zijn, is evenwel moeilijk te zeggen. Onregelmatiger dan beide voorgaande reacties, is de CO- en CO₂-vorming; deze vertoont absoluut geen regelmatigheid. Typisch was evenwel, dat hun waarden hoog waren, als het gas veel lucht bevatte, zooals in de 2^e en 5^e gasanalyse. Evenwel kunnen de gassen ook door ontleding van naftenzuren ontstaan.

Beschouwt men de proefresultaten van de door fig. 11 (p. 213) voorgestelde destillatieproef, dan krijgt men volgend beeld:

De analyses zijn berekend op lucht vrij gas.

Tijd	13 ⁰⁰	14 ³⁰	15 ³⁰	17 ¹⁰	18 ¹⁵	19 ⁰⁰
CO ₂ +H ₂ S	29,3	31,2	35,5	38,3	35,8	34,5
C _n H _m	6,5	9,7	13,0	12,0	12,6	12,4
CO	3,9	1,3	0,6	0,6		1,8
lucht (in het oorspronkelijke monster)	73,8	58,6	47,6	32,8	22,9	20,5

Bij de eerste analyse, waar het gas een groote hoeveelheid lucht bevatte, is het CO-gehalte weer zeer hoog. Daar bij de proef H₂S en CO₂ niet naast elkaar bepaald werden, kan men niet nagaan, in hoever de stijging der H₂S+CO₂ waarden te danken is aan het koolzuur of het andere gas.

Uit de grafiek zelf ziet men, dat de analyses midden in het destillatieproces genomen zijn. Bij de temperatuur van 340°—350° C was de ontleding dus ook hier in vollen gang; dit resultaat kan men in ieder geval uit de gasanalyses trekken. Het heeft verder den schijn, alsof hier de vorming der zware koolwaterstoffen later begonnen is dan de H₂S+CO₂-vorming; de eerste immers stijgt gedurende de beginwaarnemingen nog van een lage waarde n.l. 6,5 tot 13,0 (100% stijging), terwijl de H₂S+CO₂-vorming langzamer stijgt ¹⁾. De stijging van alle waarden is te verklaren uit die der olietemperatuur in den ketel. De maximum-waarde hiervan was tusschen 19 en 20 uur bereikt. Ook hier leidt de analyse tot de conclusie, dat, wanneer men zonder noemenswaardige ontleding wil destilleeren, men beneden 340°—350° C blijven moet.

Als laatste opgave volgen nog de waarden, wanneer op zachte asfalt gedestilleerd wordt (temperatuur der olie ca. 285° C). Alleen in het begin is er iets van H₂S-ontwikkeling merkbaar ²⁾.

Bij een proef werd 94,8 cm³ gas onderzocht, waarvan 80 cm³ lucht waren. Op 14,8 cm³ gas bevonden zich 4,8 cm³ H₂S=32,5 % en 1 cm³ CO₂=6,8%.

Alles wijst erop, dat men hier een analyse heeft van gassen, die nog in den ketel aanwezig waren van de vorige destillatie, hetgeen temeer waarschijnlijk is, daar het gasmonster aan het begin der destillatie genomen is.

¹⁾ Een moeilijkheid blijft echter, dat H₂S en CO₂ gezamenlijk bepaald zijn, zoodat hun onderlinge verhouding kan wisselen.

²⁾ Ook bij de destillatie in buizenovens volgens BORRMANN vindt men bij de z.g.n. „Leichtoelseite” geen gassen

Om 21³⁰ werd gevonden 10,4 cm³ gas en 88,6 cm³ lucht; hierin bevond zich 1,4 cm³ H₂S=13,5%.

Om 23⁰⁰ leverde de gasanalyse noch H₂S noch CO₂.

De resultaten dezer destillatie samenvattend blijkt, dat zwavelwaterstof wel het eerst van alle gassen optreedt.

c. Asfaltonderzoek.

Ofschoon men verwachten kan, dat de door vacuum-destillatie verkregen asphaltsoorten gunstiger eigenschappen zullen hebben dan de niet in vacuum bereide, heeft men wel te bedenken, dat in de door mij onderzochte installatie, tengevolge van een slecht vacuum, toch maximumtemperaturen van 385° C optraden, zoodat men niet zoo geheel gunstige resultaten verwachten kan. Een opsomming laat dit duidelijk zien.

De soorten met een smeltpunt van 60°—70° K.S., 70°—80° K.S. en 90°—95° K.S. bevatten slechts sporen onoplosbare producten.

Monsters met een smeltpunt van 90°—100° K.S.

Afgewogen	2,2218 g	Afgewogen	2,9984 g
Onoplosbaar	0,0032 „	Onoplosbaar	0,0016 „
In percenten	0,14	In percenten	0,1
Meth. oplossen in de koude.		Meth. oplossen in de koude.	

De monsters van de soort 100°—110° K.S. geven een veel grooter percentage aan onoplosbare stoffen.

Afgewogen	2,3134 g	Afgewogen	2,0513 g
Onoplosbaar	0,0964 „	Onoplosbaar	0,0739 „
In percenten	4,1	In percenten	3,6
Meth. oplossen in de koude.		Meth. oplossen in de koude.	

Deze twee waarden uit dezelfde lading, maar uit verschillende trommels, geven ongeveer de afwijkingen van een gemiddelde waarde aan.

Door oplossen in de koude was het mogelijk uit een andere lading veel hogere waarden te verkrijgen. Opgemerkt moet worden, dat het materiaal uit verschillende trommels niet gezamenlijk gesmolten werd, waardoor de onderlinge verschillen in oplosbaarheid te verklaren zijn. Doet men dit wel, dan krijgt men waarden, die veel beter kloppen, hetgeen blijkt uit de waarden voor een asfalt met een smeltpunt van 145° K.S. Evenwel blijft bij het opsmelten, wanneer het asfalten met een hoog smeltpunt betreft, het gevaar bestaan,

dat zich bij het smeltproces, dat vrij lang kan duren, nieuwe in tetrachloorkoolstof onoplosbare stoffen vormen.

Een ander monster met een smeltpunt van 100°—110° K.S. leverde 9,3% onoplosbare stoffen.

Afgewogen 2,0886 g; onoplosbaar 0,1952 g.

Andere brokken uit de zelfde charge gaven, zonder opgesmolten te zijn, de volgende uitkomsten.

Afgewogen	2,9930 g	Afgewogen	1,0446 g
Onoplosbaar	0,5508 „	Onoplosbaar	0,1630 „
In percenten	18,4	In percenten	15,5
Meth. oplossen in de koude.		Meth. oplossen in de koude.	

1^e monster met een smeltpunt van 145° K.S. Opgesmolten materiaal.

Afgewogen	1,0290 g	Afgewogen	0,9982 g
Onoplosbaar	0,1896 „	Onoplosbaar	0,1814 „
In percenten	18,4	In percenten	18,2
Meth. oplossen in de koude.		Meth. oplossen in de koude.	

2^e monster (van een ander charge).

Afgewogen	11,0504 g	Afgewogen	2,0113 g
Onoplosbaar	0,045 „	Onoplosbaar	0,0181 „
In percenten	0,5	In percenten	0,9
Meth. extractie met papieren Soxhlethuls.		Meth. oplossen in de koude.	

Monster met een smeltpunt tusschen 150°—160° K.S.

Afgewogen	2,1299 g	Afgewogen	1,5979 g
Onoplosbaar	0,5704 „	Onoplosbaar	0,3998 „
In percenten	26,8	In percenten	25
Meth. oplossen in de koude.		Meth. oplossen in de koude.	

De grens, waarbij plotseling een grooter percentage onoplosbare stoffen optreedt, ligt hier dus bij ca. 110° K.S. Toch is de stelling niet vol te houden, dat boven dit smeltpunt altijd een hoog percentage onoplosbare stoffen gevonden moet worden, hetgeen het beste wordt bewezen door het asfalt met een smeltpunt van 145° K.S. Wel is die kans groot.

In hoeverre men met een andere apparatuur betere soorten kan verkrijgen, kon niet worden nagegaan, daar deze ontbrak.

OVERZICHT VAN DE RESULTATEN DER EXPERIMENTEEL ONDERZOCHE FABRIEKS-INSTALLATIES.

Bij den tegenwoordigen stand der kennis over den stroomings-toestand van vloeistoffen en over den warmte-overdracht kan men het gedrag van een in een buizenoven te verhitten olie alleen kwalitatief, niet kwantitatief vastleggen. Dit wordt eveneens veroorzaakt door het feit, dat men de physische constanten der te verhitten oliesoorten niet nauwkeurig kent. Echter zal een bewust toepassen der op het gebied der warmte-overdracht bekende regels tot een goede constructie van een buizenoven kunnen bijdragen. Uit het historisch overzicht toch is gebleken, dat de installaties, waartegen op theoretische gronden bezwaren konden worden ingebracht, in de praktijk het minst voldeden.

De methode van BORRMANN staat achter bij de besproken Amerikaanse methoden, hetgeen echter niets afdoet aan het feit, dat hij waarschijnlijk de eerste geweest is, die het heeft aangedurfd, smeerolie in een buizenoven zonder vacuum af te destilleeren. De fouten, die zijn methode aankleven, zijn tweeledig: 1^e. is de stroomsnelheid te klein en de hiermede gepaard gaande stroomingstoestand ongunstig; bovendien is het verwarmend oppervlak van den oven te klein; 2^e. is de fractionnatie niet ver genoeg doorgevoerd.

Bij het destilleeren volgens de methode Borrmann treedt een geringe kraking op, hetgeen kon worden aangetoond door een onderzoek van de bij het destilleeren gevormde producten, t. w. de gassen, het asfalt en de laag-kokende fracties. Uit analyses der gassen en uit de bepaling van de onverzadigdheid van een enkel vloeibaar product, welke beide producten gedurende het verhitten der olie in den eersten destillatie-oven gevormd werden, bleek, dat de verhitting in dezen trap geen aanleiding tot kraken geeft.

De gekraakte fracties vertoonden meestal een gele kleur, die na verloop van tijd dieper werd. Tevens werden bij het bewaren dikwijls afzettingen geconstateerd op den bodem en de wanden van het fleschje. Verder bleek, dat de fracties stoffen bevatten, die langzaam broom addeeren.

Het verschil tusschen de gekraakte en de niet-gekraakte benzine was zeer duidelijk; de laatste vertoonde in het geheel niet de boven aangehaalde eigenschappen; ze was en bleef helder van kleur.

Het is niet mogelijk om met de beschreven Borrman-installatie een hoog-smeltende asfalt te bereiden, ofschoon de methode voor de productie van groote hoeveelheden asfalt uit Panuco met een smeltpunt van hoogstens 70° K.S. zeer geschikt is.

De beschouwde „topping“-installatie bleek aan de gestelde eischen goed te voldoen. Voor het afdestilleeren van grootere hoeveelheden olie is zij echter zeer waarschijnlijk niet bruikbaar. Kraking treedt bij dit bedrijf nagenoeg niet op.

Aan de vacuum-destillatie zal men ongetwijfeld de voorkeur geven, zoo men hoog-smeltende asfalt en vooral een goede smeerolie-opbrengst wil verkrijgen.

Dat de techniek nog steeds naar doeltreffender middelen zoekt, blijkt duidelijk uit de bespreking en vergelijking der methoden van STEINSCHNEIDER, SCHULZE en ZIELEY. Zoo heeft BORRMANN er nog op gewezen, dat men zijn installatie ook onder vacuum gebruiken kan¹⁾.

¹⁾ Dat men zich echter eerst heden van de daarbij optredende moeilijkheden bewust is, kan blijken uit het artikel:

A. E. HARNBERGER, Application of the pipe still to vacuum distillation.
Am. Petr. Institute no. 2, p. 41 (3 Jan. 1929).

STELLINGEN.

1.

Aan de in de petroleumindustrie het meest gebruikte viscosimeters kleven verschillende bezwaren; zoo is de viscosimeter van ENGLER niet verkieslijk voor het bepalen der viscositeit van dikke olie, terwijl die van MC MICHAEL o. a. niet geschikt is voor de bepaling der viscositeit bij verhoogde temperaturen.

HERSCHEL and DEAN. Report of Investigations. B. of Mines, Serial 2201.

2.

De „Ring and Ball” methode ter bepaling van het „smeltpunt” van asfaltsoorten is voor hoog smeltende soorten niet aan te bevelen.

3.

Het voorstel van WA. OSTWALD om de geaardheid van een benzine in een „Kennziffer” uit te drukken scheidt geen verbetering.

Z. Petroleum 22 p. 678 (1926).

4.

De methode om het in tetrachloorkoolstof onoplosbare gedeelte van een asfalt door decantatie te bepalen, verdient de voorkeur boven de extractie-methode volgens SOXHLET.

5.

De eisch in art. 7 sub 5 van het „Honigbesluit”, dat diastatische fermenten aanwezig moeten zijn, tenzij de waar is aangeduid als verhitte honig, is onvolledig.

6.

De constitutie der Grignardsche verbinding wordt door de formule van MEISENHEIMER en CASPER beter weergegeven dan door die van GRIGNARD en BAEYER.

Ber. 54 p. 1655 (1921).

7.

De bewering van REINHARD, dat de opening van en het verkeer door het Panamakanaal een gunstigen invloed zal uitoefenen op de scheepvaart op het Mississippi-systeem, is onjuist.

REINHARD, *Weltwirtschaftliche und politische Erdkunde* 1925, p. 119.

8.

De voor jaren voorspelde opkomst van Curaçao is niet te danken aan het Panamakanaal.

O. C. A. LIDTH DE JEUDE, *De haven van Curaçao* 1910.

L. C. LOMAN, *De Ingenieur* 23, p. 689 (1908).

9.

De bewering van BERGIUS, dat de zoogenaamde Bergius-benzine alifaten, aromaten en hydroaromaten, echter geen olefinen zou bevatten, is niet staande te houden.

Z. d. Ver. deutsch. Ingenieure 69, p. 1360 (1925).

10.

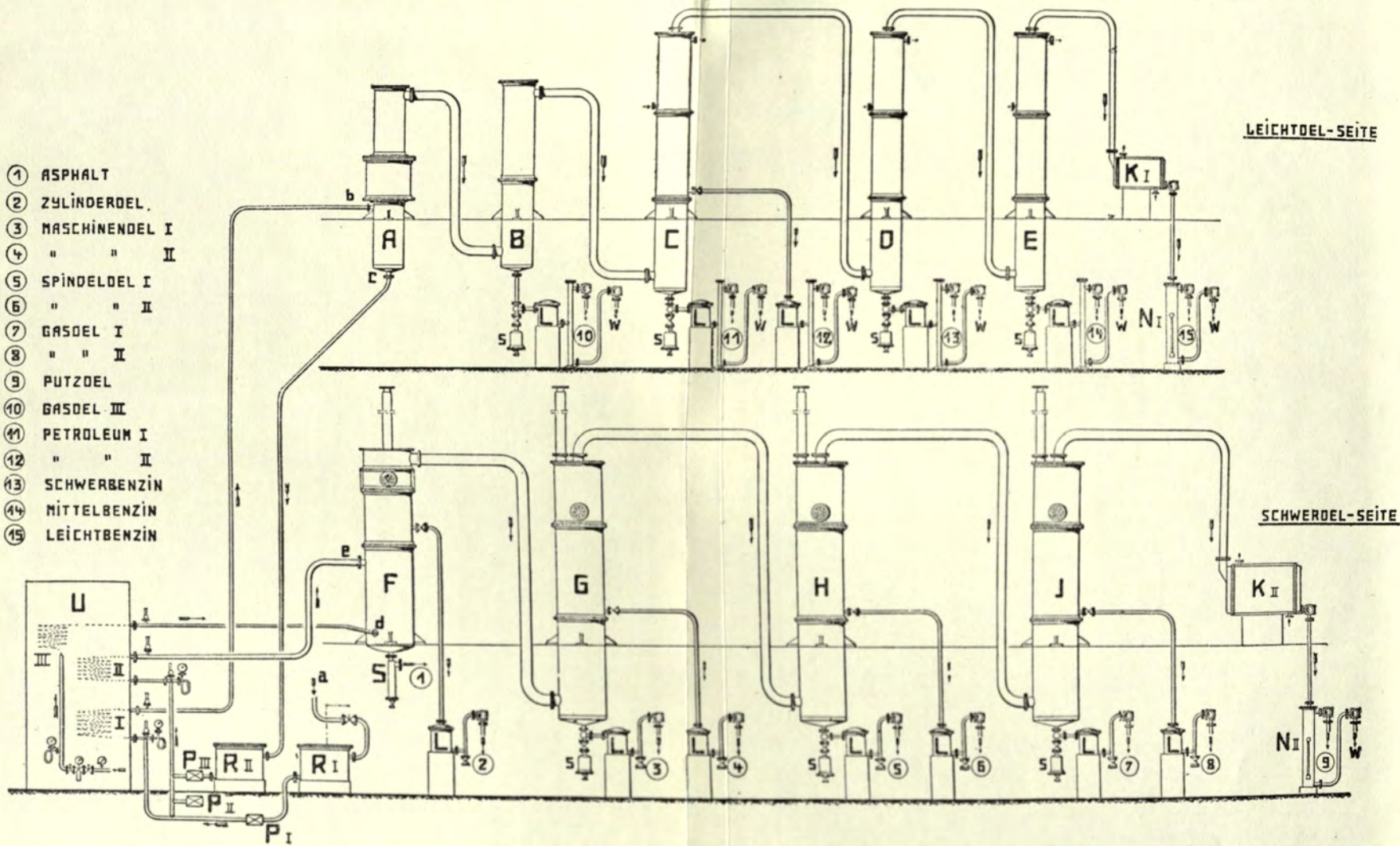
NELLENSTEYN's bewering, dat de vacuümdestillatie in de aardolie-industrie haar blijvende waarde aan bijkomstige redenen ontleent, is niet juist.

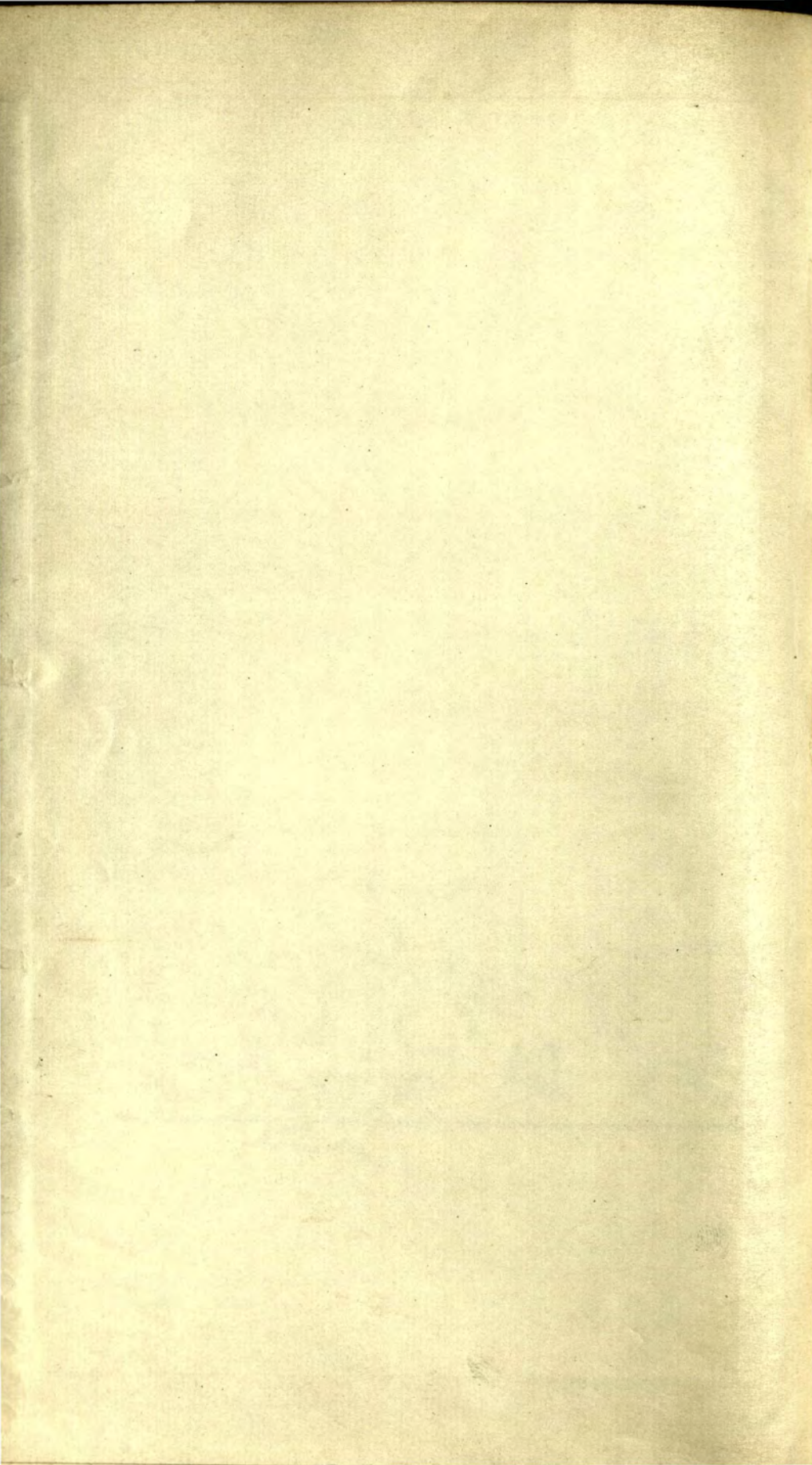
NELLENSTEYN, *Diss. Delft* 1923, p. 16.

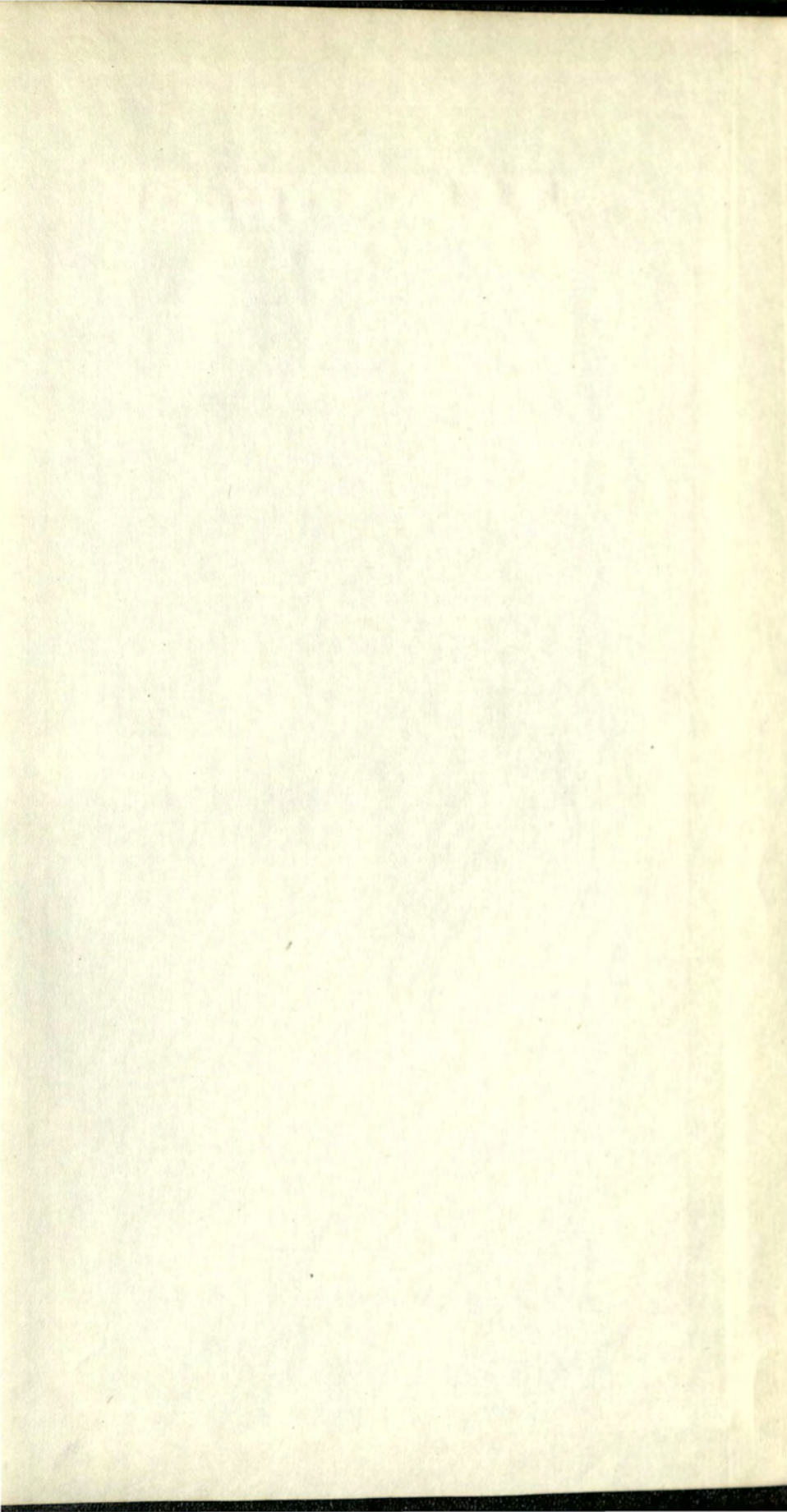
11.

Het is wenschelijk, dat, indien voor de openbaarmaking eener Nederlandsche octrooi-aanvraag op zeker tijdstip door aanvrager schriftelijk materie in verband met de aanvraag ter kennis van den Octrooiraad wordt gebracht, met het verzoek deze materie in de aanvraag op te nemen en nadat een der aanvraagafdeelingen of een der afdeelingen van beroep van den Octrooiraad onherroepelijk heeft beschikt, dat genoemde materie niet in de oorspronkelijke octrooi-aanvraag mag worden opgenomen, de Octrooiwet den octrooi-aanvrager het recht geeft voor deze materie een nieuwe aanvraag voor octrooi in te dienen met als indieningsdatum genoemd tijdstip.

ROHÖL-DESTILLIER-ANLAGE D.R.P.U. WELTPATENTE







FECHA DE DEVOLUCION

El lector se obliga a devolver este libro
antes del vencimiento de préstamo señala-
do por el último sello.



